

VŠB – Technická univerzita Ostrava

Fakulta strojní

Katedra mechanické technologie

Studium rozhraní substrát – povlak

Study of Boundary-line Substrate – Coating

Student:

Bc. Miloslav Hýbl

Vedoucí bakalářská práce:

doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.

Ostrava 2010

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Miloslav Hýbl**
Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: 2303T002 Strojírenská technologie
Specializace: 20 Strojírenská technologie
Téma: Studium rozhraní substrát - povlak
Study of Boundary-line Substrate - Coating

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte vlastnosti a složení organických povlaků vhodných pro protikorozi ochranu.
2. Prostudujte mechanismus adheze ocelového substrátu a organického povlaku.
3. Navrhněte metodiku experimentálních prací.
4. Proveďte experimentální zkoušky a jejich vyhodnocení.
5. Zpracujte technickou zprávu.

Seznam doporučené odborné literatury:


MOHYLA, M.: *Technologie povrchových úprav kovů*. Učební texty VŠB – TU Ostrava, 2006. 3. vydání. 156 s. ISBN 80-248-1217-7.
BURAKOWSKI, T., WIERZCHOŃ, T.: *Surface Engineering of Materials*. CRC Press LLC, 1999. 592 s. ISBN 0-8493-8225-4.
BARDAL, E.: *Corrosion and Protection*. Springer - Verlag London Limited, 2004. 315 s. ISBN 1-85233-758-3.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.**

Datum zadání: 16.12.2011

Datum odevzdání: 21.05.2012


prof. Ing. Jiří Hrubý, CSc.
vedoucí katedry




prof. Ing. Radim Farana, CSc.
děkan fakulty

Místopřísežné prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě 21.5. 2012

..... Miloslav Hýp
podpis studenta

Prohlašuji, že

- byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo.
- беру на ве́домі, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- беру на ве́домі, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě 21.5. 2012

Miloslav Hýbl
.....
podpis studenta

Jméno a příjmení autora práce:

Bc. Miloslav Hýbl

Adresa trvalého pobytu autora práce:

Potoční 105, Leština 789 71

ANOTACE DIPLOMOVÉ PRÁCE

HÝBL, M. *Studium rozhraní substrát – povlak*. Ostrava: Katedra mechanické technologie, Fakulta strojní VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2012, 64 s. Diplomová práce, vedoucí doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.

Diplomová práce se zabývá studiem rozhraní substrát – povlak. Teoretická část práce se zabývá studiem vlastností a složením nátěrových hmot, mechanismem adheze ocelového substrátu a organického povlaku, vlastnostmi a úpravami povrchu ocelového substrátu. V experimentální části jsou prostřednictvím laboratorních zkoušek porovnávány vodou ředitelné nátěrové systémy obsahující inhibitory koroze, antikorozní pigmenty a nanopigmenty. Tyto nátěrové systémy jsou aplikovány na dva různé typy podkladového materiálu. Shromážděná data jsou vyhodnocena a zpracována do tabulek a grafů. Nátěrové systémy jsou na základě získaných výsledků mezi sebou porovnány.

ANNOTATION OF MASTER THESIS

HÝBL, M. *Study of Boundary-line Substrate - Coating*. Ostrava: Department of Mechanical Engineering Technology, Faculty of Mechanical Engineering VŠB – Technical University of Ostrava, 2012, 64 p. Thesis, head doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.

Master Thesis presents the studying of Boundary-line Substrate - Coating. The theoretical part of the work deals characteristics and composition of paints, mechanism adhesion of steel substrate and organic coating, properties and surface treatment of steel substrate. In the experimental parts are through laboratory tests compared with water-soluble coating systems that contain corrosion inhibitors, anti-corrosion pigments and nanopigments. These coating systems are applied to two different types underlying material. The collected data are evaluated and processed in the tables and charts. The coating systems are compared with each other on the basis of the results obtained.

Obsah

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	8
0 ÚVOD.....	9
1 NÁTĚRY A NÁTĚROVÉ HMOTY	10
1.1 ROZDĚLENÍ NÁTĚROVÝCH HMOT	10
1.2 SLOŽENÍ NÁTĚROVÝCH HMOT	11
1.2.1 Filmotvorné látky (pojiva, změkčovadla).....	12
1.2.2 Pigmenty	13
1.2.3 Plniva	17
1.2.4 Těkavé složky	18
1.2.5 Aditiva.....	20
1.3 NANOTECHNOLOGIE.....	21
1.3.1 Nanomateriály	22
2 PŘILNAVOST ORGANICKÝCH POVLAKŮ	23
2.1 POVRCHOVÉ NAPĚTÍ.....	23
2.2 SMÁČIVOST POVRCHU	24
2.3 STRUKTURA POVRCHU	25
2.4 GEOMETRIE POVRCHU	26
3 PŘEDBĚŽNÉ ÚPRAVY POVRCHU	27
3.1 MECHANICKÉ ÚPRAVY POVRCHU	28
3.1.1 Otryskávání.....	28
3.1.2 Omílání	28
3.1.3 Broušení, leštění, kartáčování	29
3.2 CHEMICKÉ ÚPRAVY POVRCHU.....	30
3.2.1 Odmašťování.....	30
3.2.2 Moření.....	30
4 NÁVRH EXPERIMENTÁLNÍCH PRACÍ.....	32
5 POPIS EXPERIMENTÁLNÍCH PRACÍ.....	33
5.1 PODKLADOVÝ MATERIÁL	33
5.2 VIZUÁLNÍ HODNOCENÍ ČISTOTY POVRCHU DLE ČSN EN ISO 8501-1	34
5.3 STANOVENÍ PRACHU NA OCELOVÉM POVRCHU DLE ČSN ISO 8502-3	35
5.4 MĚŘENÍ DRSNOSTI POVRCHU DLE ČSN EN ISO 4287	37

5.5 APLIKACE NÁTĚROVÉHO SYSTÉMU A ZNAČENÍ VZORKŮ.....	40
5.6 STANOVENÍ TLOUŠTKY SUCHÉHO FILMU DLE ČSN EN ISO 2808	41
5.7 STANOVENÍ PH NÁTĚROVÉHO SYSTÉMU.....	43
5.8 KOROZNÍ ZKOUŠKA V SOLNÉ MLZE DLE ČSN ISO 9227.....	44
5.9 HODNOCENÍ PUCHÝŘKOVÁNÍ NÁTĚRU DLE ČSN EN ISO 4628-2	45
5.10 HODNOCENÍ DEGRADACE NÁTĚRU DLE ČSN EN ISO 4628-8	46
5.11 NANOINDENTACE SVRCHNÍ ČÁSTI NÁTĚROVÉ HMOTY DLE ČSN EN ISO 14 577-4 ...	47
5.12 MIKROSNÍMKY – FÁZOVÉ ROZHRAŇÍ.....	49
6 HODNOCENÍ EXPERIMENTÁLNÍCH PRACÍ.....	50
6.1 HODNOCENÍ POVRCHU PODKLADOVÉHO MATERIÁLU	50
6.2 HODNOCENÍ NÁTĚROVÝCH SYSTÉMŮ	52
6.2.1 <i>Hodnocení pH nátěrových systémů.....</i>	52
6.2.2 <i>Hodnocení puchýřkování nátěrových systémů.....</i>	52
6.2.3 <i>Hodnocení degradace nátěru zkouškou řezem</i>	53
6.2.4 <i>Hodnocení nanoindentace povrchové vrstvy</i>	54
6.2.5 <i>Fázové rozhraní</i>	55
7 ZÁVĚR	57
8 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	60
SEZNAM PŘÍLOH.....	62
SEZNAM OBRÁZKŮ	63
SEZNAM TABULEK A GRAFŮ.....	64

Seznam použitých zkratek

ČSN	Česká státní norma	[-]
EN	Evropská norma	[-]
ISO	Mezinárodní norma	[-]
Ra	průměrná aritmetická úchylka posuzovaného profilu	[μm]
Rz	největší výška profilu	[μm]
Rq	průměrná kvadratická úchylka posuzovaného profilu	[μm]
Rp	největší výška výstupků profilu	[μm]
Rv	největší hloubka prohlubní profilu	[μm]
Rsk	šikmost posuzovaného profilu	[-]
Rku	špičatost posuzovaného profilu	[-]
λ_c	filtr profilu rozhraní drsnosti a vlnitosti	[mm]
l	délka měřeného úseku	[mm]
Al	hliník	[-]
C	uhlík	[-]
Cr	chrom	[-]
Cu	měď	[-]
Mn	mangan	[-]
Ni	nikl	[-]
P	fosfor	[-]
S	síra	[-]
Si	křemík	[-]
H	tvrdost	[GPa]
hc	hloubka vtisku nanoindentoru	[nm]
pH	potenciál vodíku	[-]
VOC	těkavé organické látky	[-]

0 Úvod

Už ve starší době kamenné lidé disponovali znalostí železa. Jednalo se ale pouze o železo, které se nacházelo v přírodní formě. Trvalo ještě několik tisíc let, než lidé byli schopni dosáhnout teplot pro získání železa z železné rudy. První ocelové výrobky vznikaly na území Egypta a Mezopotámie v období mezi třetím a druhým tisíciletím př. n. l. I když byla výroba oceli technologicky náročná, díky svým vlastnostem postupně vytlačila bronz a stala se významnou po zbytek našich dějin.

Dnes patří ocel mezi nejběžněji používané konstrukční materiály. Ale i přes všechny své vlastnosti nedokáže běžná konstrukční ocel bez úhony odolávat agresivnímu koroznímu prostředí. Abychom předešli ekonomickým ztrátám způsobeným korozi je třeba povrch kovového materiálu chránit. Existuje celá řada způsobů ochrany, jako je např. úprava korozního prostředí, vhodná volba konstrukčního materiálu, elektrochemická ochrana apod. Avšak nejčastěji používanou a z ekonomického hlediska nejvýhodnější je ochrana pomocí nátěrového systému. Nátěrové systémy jsou schopny odolávat agresivnímu prostředí, ale také mohou dodávat chráněnému povrchu celou řadu dalších vlastností, mezi které patří např. zlepšení mechanických vlastností, estetický vzhled nebo některé speciální vlastnosti jako je např. elektrovodivost.

V současné době se zkoumají a vyvíjejí další nátěrové systémy, jako jsou například tenké vrstvy obsahující inhibitory koroze, antikorozní pigmenty a pigmenty, jejichž částice se nacházejí v oblasti nanorozměrů. V průmyslových oblastech se klade důraz na využití těchto tenkých nátěrových systémů určených pro krátkodobou ochranu, za účelem zvýšení korozních a mechanických vlastností. U použití nanopigmentu však může nastat problém se shlukováním nanočástic, což může ovlivnit výsledné vlastnosti povlakové vrstvy.

1 Nátěry a nátěrové hmoty

Ochrana povrchu ocelových výrobků a konstrukcí organickými povlaky na bázi nátěrových hmot popř. plastů patří k nejběžnějšímu a ekonomicky nevhodnějšímu způsobu ochrany výrobků před korozí. Nátěry chrání kovový povrch čtyřmi základními mechanismy ochrany: inhibiční mechanismus, bariérový mechanismus, adhezí mechanismus a elektrochemický mechanismus ochrany. Nátěry zamezují přístupu agresivních složek a vody k povrchu chráněného kovového výrobku, avšak nikdy nejsou úplně bezpórovité. Mechanismus ochrany povlaků z plastických hmot je bariérový. Neobsahují žádné antikorozní pigmenty, proto jejich povlaky musí být zcela bezpórovité. [1]

Nátěr je ucelený ochranný povlak jedné nebo více vrstev zaschlé **nátěrové hmoty** na povrchu předmětu. Nátěry lze podle účelu jejich použití rozdělit na nátěr: [1]

- a) ochranný (odolný povětrnostnímu prostředí, odolný mořské vodě, odolný chemickému prostředí, olejivzdorný, ...)
- b) dekorativní
- c) signální (bezpečnostní prostředky)
- d) maskovací (vojenský průmysl)
- e) speciální (elektrovodivý)

1.1 Rozdělení nátěrových hmot

Nátěrová hmota je souhrnný název pro všechny hmoty, které se vhodným způsobem nanášejí na podklad nejčastěji v tekutém stavu. Jsou to organické látky různého složení, které po nanesení vytvoří na podkladu film mající požadované vlastnosti. Nátěrové hmoty rozdělujeme: [1], [2]

Podle obsahu pigmentu na:

Pigmentované – tvoří neprůhledný film obsahující barevné antikorozní pigmenty a plniva. Nátěrová hmota s nízkým obsahem pigmentu se nazývá email, s vysokým obsahem pigmentu se nazývá tmel, barva.

Transparentní – tvoří průhledný až průsvitný nátěrový film, který se nazývá lak nebo fermež.

Podle klimatické odolnosti na:

Vnitřní – neodolávají povětrnostnímu prostředí, především slunečnímu záření. Jsou to např. nátěry stavebních prvků uvnitř budov.

Venkovní – jsou odolné vůči povětrnosti a slunečnímu záření.

Speciální – jsou odolné např. proti kyselinám, pohonným hmotám, ...

Podle pořadí v nátěrovém systému na:

Napouštěcí – používají se pro napouštění savých podkladů.

Základní – aplikují se jako první nátěr na nenatřený nebo napuštěný podklad.

Vyrovnávací – označují se jako tmely. Jejich funkcí je vyrovnaní nerovností podkladového materiálu, vytvoření rovnoměrného povrchu nebo zaplnění pórů v základním nátěru.

Podkladové – používají se pro vytvoření vrstvy mezi základním a vrchním nátěrem.

Vrchní – tvoří poslední vrstvu nátěrové hmoty v nátěrovém systému.

Maskovací – tvoří vrchní vrstvu např. vojenské techniky

Podle způsobu zasychání na

Fyzikálně zasychající – zasychání nátěru je způsobeno odpařováním rozpouštědel. Řadíme sem lihové, celulóзовé, asfaltové, polymerátové a chlórkaučukové nátěrové hmoty. Pojivo v nátěru se při tvorbě filmu nemění.

Fyzikálně chemicky zasychající – původně tekutá filmotvorná látka se po odpaření rozpouštědel v důsledku chemických reakcí mění na tuhou. Takto vzniklý nátěrový film nabývá na pevnosti, tvrdosti a chemické odolnosti. Patří sem např. fermeže, epoxidové, olejové, alkydové, melamínové a polyesterové nátěrové hmoty.

1.2 Složení nátěrových hmot

V současné době se pro výrobu nátěrových hmot používá celá řada nejrůznějších surovin. Rozhodujícím kritériem pro jejich výběr se stává nejčastěji ekologické hledisko. Nátěrová hmota nesmí obsahovat žádné toxické látky a také musí být fyziologicky nezávadná. Suroviny pro výrobu nátěrových hmot lze podle jejich specifické funkce rozdělit do několika skupin představujících základní složky nátěrové hmoty. [2]

1.2.1 Filmotvorné látky (pojiva, změkčovadla)

Základní funkce filmotvorných látek spočívá ve schopnosti tvorby nátěrového filmu. Pojiva a změkčovadla mají vliv na řadu důležitých vlastností, mezi které patří např. přilnavost, pružnost, tvrdost, odolnost, ohebnost ale i lesk, proto také tvoří podstatnou část nátěrových hmot. Základní lak tvoří pojivo společně s těkavými složkami, který bez přidání pigmentů vytvoří transparentní (průhledný) nátěrový film. [2]

V minulosti se jako pojiva nátěrových hmot používali přírodní živice vzniklé buď jako výměšky rostlin (kalafuna, kopál, damara) nebo hmyzu (šelak). V nezměněné formě mají dnes přírodní suroviny jen malé specifické použití (retušovací laky). V chemicky upravené formě se z přírodních surovin nejčastěji využívají rostlinné oleje (lněný, makový, konopný, ...), které tvoří základní surovinu pro výrobu pryskyřic. Mezi další filmotvorné látky patří: umělé živice (alkidy, epoxidy, rezoly,...), deriváty celulózy (metylcelulóza, etylcelulóza, nitrocelulóza,...), deriváty kaučuku a asfalty. V dnešní době jsou nátěrové hmoty založeny převážně na syntetických pryskyřicích. [2]

Epoxidové pryskyřice

Používají se jako pojivo pro dvousložkové nátěrové hmoty s vysokou chemickou odolností. Konečné vlastnosti nátěrové hmoty ovlivňuje typ epoxidové pryskyřice a vytvrzovací složka. Pro nátěrové hmoty se i přes celou řadu epoxidových sloučenin používají výhradně nízkomolekulární pryskyřice na bázi dianu. Pro získání potřebných fyzikálních a mechanických vlastností (tvrdost, chemická odolnost, houževnatost,...) se musí ještě kombinovat s dalšími látkami. [2]

Epoxysterové pryskyřice

Používají se jako pojiva pro jednosložkové nátěrové hmoty, pro přípravu laků a emailů. V kombinaci s melaminformaldehdydovými pryskyřicemi získávají po vypálení výbornou odolnost proti vodě a saponátům. [2]

Polyuretanové pryskyřice

Ve většině případů se polyuretanové pryskyřice používají pro dvousložkové nátěrové hmoty vytvrzované za normální teploty. Polyuretanové pryskyřice se vyznačují velmi dobrou odolností proti mechanickému namáhání, odolností vůči vodě a také dobrou chemickou odolností. Vhodnou volbou isokyanátových a hydroxylových složek je možné dosáhnout velkého množství nátěrových hmot s různými vlastnostmi. Např. isokyanátová

složka má schopnost reagovat se vzdušnou vlhkostí a toho se dá využít při přípravě jednosložkových nátěrových hmot. [2]

Akrylátové pryskyřice

Vynikají celou řadou vyráběných kombinací. Používají se především pro vodou ředitelné nátěrové hmoty a pro vytvrzování polyuretanových hmot. [2]

Alkydové pryskyřice

Alkydové pryskyřice samotné se jako pojivo téměř nepoužívají. Většinou se jedná o kombinaci s dalšími filmotvornými složkami jako jsou např. rostlinné oleje. Až do nedávné doby se velmi často používaly pro běžné nátěrové hmoty. [2]

Silikonové pryskyřice

Jsou to pojiva, která se používají pro vypalovací nátěrové hmoty. Disponují výbornou odolností vůči vyšším teplotám a mají velmi dobré elektroizolační vlastnosti. [2]

Melaminformaldehydové a močovinformaldehydové pryskyřice

Nejčastěji se používají v kombinaci s alkydovými pryskyřicemi, kde u nátěrových filmů zlepšují mechanické vlastnosti. [2]

1.2.2 Pigmenty

Jsou to látky (jemné částice) organického nebo anorganického původu nerozpustné v pojivech a rozpouštědlech. Dávají nátěrům barevný odstín, který je důležitou složkou estetických vlastností, krycí schopnost a tvrdost. Dále snižují stárnutí, zvyšují tepelnou a korozní odolnost nátěrů. [1]

Inhibitorové pigmenty

Tyto pigmenty se většinou používají při výrobě základních nátěrových hmot. Jejich mechanismus ochrany spočívá ve vytvoření těžko rozpustných sloučenin (zinková žluť) nebo ve tvorbě inhibičních látek a v regulaci pH (suřík). Mezi další inhibitorové pigmenty patří např. kyanamid olovnatý, zásaditý chroman olovnatý, zinkový prach aj. [1]

Neutrální pigmenty

Používají se při výrobě vrchních nátěrů ke zlepšení jejich fyzikálních vlastností nebo při výrobě základních nátěrů jako interní substance. Patří zde např. titanová běloba, titaničitan olovnatý, chroman olovnatý, kysličníky železa aj. [1]

Stimulující pigmenty (grafit, saze)

Jsou to pigmenty, které jsou chemicky netečné, vyznačují se dobrou el. vodivostí. Za přítomnosti elektrolytu urychlují korozi ocele, kdy je pigment katodou a ocel anodou, proto nejsou vhodné pro základní nátěry. Pro jejich malou chemickou slučivost jsou vhodné pro pigmentaci vrchních ochranných nátěrů. Výběr pigmentů pro základní a vrchní vrstvy nátěrového systému musí respektovat vlastnosti korozního prostředí. Např. nátěry určené pro těžko agresivní prostředí obsahují málo reaktivní pigmenty (titanová běloba, titaničitan olovnatý,...). [1]

Anorganické pigmenty bílé

Titanová běloba – jedná se v podstatě o oxid titaničitý, který je dnes převažujícím bílým pigmentem. Hlavní předností titanové běloby je její vynikající kryvost. Rutilové typy jsou oproti anatimovým typům titanové běloby dražší, mají však vyšší odolnost proti povětrnosti a vyšší vyjasňovací schopnost. Převažující množství titanové běloby se využívá právě při výrobě nátěrových hmot. [2]

Zinková běloba – jedná se v podstatě o oxid zinečnatý. Patří rovněž mezi rozšířené bílé pigmenty, avšak od jeho používání se postupně upouští. Je nahrazován ekonomicky výhodnější titanovou bělobou. Mezi jeho využitelné vlastnosti patří např. schopnost tvorby zinečnatých mýdel s mastnými kyselinami, čímž se zvyšuje tvrdost nátěrového filmu. Zvyšuje trvalost lesku a částečně zlepšuje odolnost proti křídování, snižuje rozklad pojiva během stárnutí nátěrů. Využívá se hlavně v gumárenském a lékařském průmyslu. [2]

Litopon – je tvořen směsnou solí sulfidu zinečnatého a síranu barnatého. Působením slunečního záření však dochází k šednutí až černání nátěrů, proto není vhodný pro vrchní venkovní nátěry. Dnes se používá spíše pro specifické účely (olejové tmely apod.). [2]

Anorganické pigmenty

Chrománové pigmenty – jsou to chromové žlutě, oranže, červeně a zeleně. Dnes se již téměř nepoužívají z důvodu jejich toxicity. [2]

Železité pigmenty – v současné době se používají železité pigmenty, které jsou synteticky vyrobené ze solí železa. Z přírodních železitých pigmentů se používá pouze okr. Mezi jejich všeobecné vlastnosti patří vysoká krycí schopnost a vysoká barevnost. Lze s nimi připravit různé odstíny žluté, červené, hnědé nebo červenohnědé, které dobře odolávají povětrnosti a alkáliím. Po chemické stránce se jedná o různé směsi oxidů a hydroxidů. Mezi tyto pigmenty můžeme zařadit i železokyanidové modře (berlínská, pařížská, ocelová modř aj.). Tyto modře však mají velmi malou odolnost proti působení alkálií, proto se nemohou používat tam, kde vzniká alkalické prostředí. [2]

Grafit – v nátěrových hmotách má grafit jen velmi malé zastoupení. Někdy se využívá pro jeho schopnost šupinkovitě se v nátěru uspořádat nebo pro jeho výbornou chemickou i světelnou stálost. Dále může být využit pro elektricky vodivé nátěry nebo pro zvýšení tepelné odolnosti nátěrového filmu. Bohužel způsobuje měkkost nátěrů, což je jeho nevýhodou. [2]

Saze – jedná se o téměř čistý uhlík, který vzniká spalováním různých organických látek, nejčastěji plynů. Saze v současnosti patří mezi nejběžněji používaný černý pigment. Jakost sazí jako produktu je tím lepší, čím dokonaleji se suroviny spalují. [2]

Kovové bronzy – jsou jednou ze skupin, kterou tvoří kovy a jejich slitiny. Patří sem především hliník, který se vyrábí z různých odpadů hliníkových fólií. Většinou se dodává v práškovité formě nebo ve formě pasty. Kovové pigmenty se používají v mnoha průmyslových odvětvích, např. pro nátěry odolné žáru nebo pro nátěry odrážející sluneční světlo tam, kde je nežádoucí vyšší ohřev natřeného objektu. (nádrže v petrochemickém průmyslu, železniční cisterny,...). Hliníkové bronzy mají schopnost uspořádat se v mokřém nezaschlém nátěru, což následně značně omezuje pronikání vody a plynů nátěrem směrem k podkladu. Tato schopnost se využívá u antikoročních nátěrů pro zvýšení životnosti nátěru. Hliníkové bronzy se také používají pro nátěry karoserií v automobilovém průmyslu s jejichž pomocí lze vyvolat zvláštní optické vlastnosti (tzv. metalíza). [2]

Železitá slída – jedná se o oxid železitý vyskytující se v přírodních podmínkách, který je zvláštní formou slídy hematitu mající lístkovitou strukturu. Má kovově se lesknoucí šedý až černý odstín. Železitá slída dobře odolává povětrnosti, slunečnímu záření, vysokým teplotám a alkalickému prostředí, ale nedokáže odolávat kyselinám. Při výrobě nátěrových hmot musí být slída do barvy zamíchána pouze míchadlem, aby se nerozbila její lístkovitá struktura. Protože právě lístkovitá struktura dává pigmentovým nátěrovým filmům vysokou odolnost proti různým vlivům (vodě, ultrafialovému záření, aj.). [2]

Antikorozní pigmenty

Suřík, suboxid olova a zinková žlut' patřily prakticky k jediným významnějším antikorozním pigmentům používaným v minulosti. V důsledku jejich toxicity se začalo v souladu s předpisy pro práci s nátěrovými hmotami a vlivem na životní prostředí postupně upouštět. Jako alternativa byly vyvinuty různé antikorozní pigmenty, z nichž největší uplatnění dosáhly typy na bázi fosforečnanu zinečnatého. Antikorozní účinek těchto pigmentů už ovšem nedosahuje účinků pigmentů na základě sloučenin olova nebo chromu. [2]

Fosforečnan zinečnatý – je to pigment netoxický, inertní a prakticky nerozpustný. Nátěrové hmoty obsahující fosforečnan zinečnatý vykazují dobrý rozliv, jsou dobře přilnavé k podkladu, dobře zasychají a nejsou náchylné k puchýřkování nátěrů. Vhodnými filmtvornými látkami jsou pryskyřice alkydové, vinylové, chlorkaučuk aj. Nátěry s fosforečnem zinečnatým nejsou vhodné pro silně kyselé prostředí a pro prostředí obsahující chlorid sodný. Pro širší použití nátěrových hmot s fosforečnanem zinečnatým se přidávají v malém množství látky, jako je např. zinková běloba nebo vápenec, které neutralizují kyselé produkty. [2]

Kovový zinek – jsou šedé kovové částice o průměru 3 - 8 μm , někdy také označované jako zinkový prach. Ochranný mechanismus nátěrových hmot obsahujících kovový zinek je především elektrochemický. Koncentrace pigmentu musí být dostatečně vysoká, aby byla zajištěna přiměřená el. vodivost. Často používanými pojivy jsou epoxiestery, chlorkaučuk, epoxidové polyesterové a polyuretanové pryskyřice. Nejvhodnější pro aplikaci nátěru obsahujícího zinkový pigment je čistý otryskaný ocelový podklad. Při nedostatečné čistotě povrchu je mechanismus ochrany už jen bariérový

a adhezní. Nátěry s vysokým obsahem zinku se používají také k ochraně povrchů vystavených mořské vodě, na spodky karoserií, na mostní konstrukce apod. [2]

Jádrové pigmenty – jsou takové pigmenty, u kterých tvoří antikoroziní složku pouze jejich povrch nikoli však jádro. Proces výroby spočívá v tom, že se na povrch inertního materiálu (jádra) vysráží aktivní složka jakou může být např. fosforečnan zinečnatý. Další práce s těmito pigmenty se už od pigmentů klasických neliší. Tato metoda je ekonomicky efektivní, závisí však na kvalitě a způsobu výroby. [2]

1.2.3 Plniva

Jsou to jemně rozemleté minerální látky nerozpustné v pojivech podobně jako pigmenty, od kterých se liší výrazně nižším indexem lomu. Plniva svými pevnými částicemi zesilují strukturu nátěrového povlaku a vhodně upravují technologické vlastnosti, např. zabraňují smršťování filmu po vyschnutí. Po plnivech se neočekává žádné ovlivnění barevného odstínu, měla by proto být co nejsvětlejší. Mezi plniva patří např.: těživec, talek, křída, aj. [1], [2]

Blanc fixe – z hlediska chemie se jedná o uměle srážený síran barnatý. Svým indexem lomu se blíží pigmentům. Používá se především pro vrchní nátěry jako kvalitní bílé plnivo např. v lakařském průmyslu. Další využití nachází v gumárenském nebo papírenském průmyslu a při výrobě plastů. [2]

Kaolin – kaoliny jsou přírodní silikáty, které vznikají z hornin bohatých na hliník jejich zvětráváním nebo termickým rozpadem za přítomnosti kyselých vod. Kaolin působí v nátěrových hmotách jako inertní plnivo a také jim dodává jisté viskózní vlastnosti. S jejich pomocí lze docílit stavu, kdy nátěrová hmota zdánlivě připomíná gel. Jedná se o tzv. tixotropii. Tím se zabraňuje usazování pigmentů a plniv v nátěrové hmotě a omezuje se tím stékání při nanášení nátěru na svislé plochy. Kaolin zvyšuje pevnost nátěrového filmu a zabraňuje rozpraskávání nátěru, proto je vhodný pro venkovní použití. [2]

Talek – je přírodní surovinou obsahující křemičitan hořečnatý s různými příměsemi známou také jako mastek či klouzek. Talky s vláknitou nebo jehlicovitou strukturou

zabraňují sedimentaci pigmentů v nátěrových hmotách a podobně jako kaoliny zvyšují pevnost a zabraňují rozpraskávání nátěrových filmů. [2]

Těživec – jedná se v podstatě o síran barnatý, který se vyrábí mletím tříděné přírodní suroviny. Jeho výhodou je jeho chemická netečnost a malý objem za mokra. Při skladování má však schopnost v nátěrových hmotách sedimentovat. [2]

Písek a mramorová drť – se používá pro dekorativní nátěry nebo pro zdrsnění povrchu u disperzních nátěrových hmot. Za použití dekorativních písků lze dosáhnout barevných efektů, ale písky či drť musí být zbaveny prachu, aby se dosáhlo jasných kontrastů. Barevných a drsných efektů lze také docílit použitím granulovaných barevných skel případně skleněných nebo syntetických vláken, která zvyšují pevnost nátěrového filmu. [2]

Mezi zvláštnosti patří např. organická efektní plnidla, která jsou tvořena různobarevnými kuličkami z elastických plastů o průměru 5 – 20 μm . S jejich pomocí lze dosáhnout třeba i mozaikovitě efekty, které jsou příjemné na dotek a odolné proti oděru. Mezi další netypická plniva patří mikronizovaný polypropylenový vosk v podobě bílého prášku o velikosti částic 2 – 6 μm a bodem měknutí 140 °C, který se používá ke zvýšení kluznosti. [2]

1.2.4 Těkavé složky

Těkavé složky (rozpouštědla, ředidla) se používají v procesu výroby nátěrových hmot na rozpouštění pojiv a na úpravu konzistence při jejich aplikaci.

Rozpouštědla – jsou organické kapalně sloučeniny se schopností rozpouštět tuky, vosky, oleje, přírodní a syntetické pryskyřice. V minulosti volba rozpouštědel nebyla obtížná, protože většina nátěrových hmot obsahovala olejová nebo olejopryskyřičnatá pojiva. Na jejich rozpouštění se často používala terpentýnová silice (terpentýn) nebo lakový benzin. S postupným vývojem a používáním různých syntetických pryskyřic se začaly klást na rozpouštědla vyšší požadavky. V současné době je v nátěrových hmotách obsažen značný podíl rozpouštědel. Do jisté míry jsou rozpouštědla obsažena i ve vodou ředitelných nátěrových hmotách, kde ale většinou jejich obsah nepřesahuje 3 %. Dnes je snaha spíše vyloučit rozpouštědla ze složení nátěrových hmot nebo aspoň omezit jejich

používání a to z hygienických a ekonomických důvodů. Rozpouštědla jsou podle svých rozpouštěcích schopností rozdělována na pravá a nepravá. [2]

Pravá rozpouštědla – dokáží sama o sobě dokonale rozpouštět pojiva obsažená v nátěrových hmotách. Samotná účinnost rozpouštědla se projevuje na viskozitě roztoku pojiva. Rozpouštědlo s vyšší rozpouštěcí schopností má při stejné koncentraci za účinek nižší viskozitu roztoku. [2]

Nepravá rozpouštědla – dokáží rozpouštět pojiva jen za přítomnosti rozpouštědel pravých. Nepravá rozpouštědla se musí volit obezřetně, aby v kombinaci s pravými rozpouštědly nedocházelo k rozdělení (vysrážení) nátěrové hmoty. Obecně platí zásada, že pravá rozpouštědla musí mít vyšší bod varu a menší odpařivost než rozpouštědla nepravá. Nepravé rozpouštědlo se potom odpaří dříve, čímž se problému předejde. Měřítkem schopnosti těchto rozpouštědel je tzv. zkouška ředitelnosti, kdy se do roztoku pojiva přidává nepravé rozpouštědlo tak dlouho, dokud nedochází k vysrážení. Při této zkoušce dochází u pigmentovaných nátěrových hmot k rychlé sedimentaci pigmentů, což nesmí být považováno za vysrážení nátěrové hmoty. Nepravá rozpouštědla jsou obvykle levnější než rozpouštědla pravá a vhodným způsobem upravují viskozitu nátěrových hmot. [2]

Ředidla – obvykle se jedná o směs pravých a nepravých rozpouštědel. Ředidla vhodně upravují viskozitu nátěrových hmot, aby je bylo možné použít pro různé způsoby aplikace. Pro daný typ nátěrové hmoty se musí zvolit vhodné ředidlo jinak hrozí, že dojde k nežádoucímu defektu již při samotné aplikaci nebo v krátké době po vytvoření nátěrového filmu. Mezi nejběžnější rozpouštědla patří: [2]

Rozpouštěcí technické benzíny – používají se jako rychle těkající rozpouštědla, jako rozpouštědla v nitrocelulózových nátěrových hmotách (místo toluenu) nebo jako prostředky při odmašťování. [2]

Lakový benzín – používá se jako rozpouštědlo pro olejové, asfaltové a syntetické alkydové nátěrové hmoty. Vhodný je jako pravé i nepravé rozpouštědlo pro nátěry aplikované ve více vrstvách, protože nenapadá předchozí nátěrovou vrstvu. [2]

Aromatické uhlovodíky – do této skupiny patří toluen, který je významným nepravým rozpouštědlem při výrobě nitrocelulózových a silikonových nátěrových hmot. Dále xylen, který je důležitým rozpouštědlem především syntetických alkydových, silikonových a chlorkaučukových nátěrových hmot. Pro některé druhy nitrocelulózových nátěrových hmot se ho používá jako nepravého rozpouštědla. Ve směsi s butanolem tvoří významnou složku epoxidových nátěrových hmot. [2]

Alkoholy – patří sem etanol, který je důležitý při výrobě lihových laků a barev. Dále butanol, který se používá jako nepravé rozpouštědlo v nitrocelulózových nátěrových hmotách nebo ve směsi s jinými rozpouštědly při přípravě některých alkydových nátěrových hmot. Při zasychání nátěrového filmu dochází současně i k jeho ochlazení v důsledku odpařování rychle těkajících rozpouštědel. To zapříčiňuje, že se na povrchu zasychajícího filmu sráží atmosférická vlhkost. Tato vlhkost by měla odcházet spolu s vypařujícím se butanolem, jinak by mohlo dojít k zblednutí nebo až ke zbělání nátěrového filmu. [2]

Glykolétery – z této skupiny jsou významné především étery propylenglykolu. Jsou mísitelné s většinou organických rozpouštědel. Využívají se pro vodou ředitelné nátěrové hmoty, ale jejich cena je poměrně vysoká. [2]

Ketony – mají vlastnost výborně rozpouštět většinu lakařských pryskyřic, ale jejich použití je již velmi omezené z důvodu vyšší toxicity a vyšší ceny. [2]

Estery – jsou podobně jako ketony výborná rozpouštědla většiny lakařských pryskyřic. Pro jejich příjemnou vůni se často přidávají do směsí k překrytí zápachu jiných rozpouštědel. Mezi nejpoužívanější estery patří estery kyseliny octové: etylacetát, butylacetát, metylacetát a amylacetát. Ostatní acetáty nebo estery jiných kyselin se jako rozpouštědla v nátěrových hmotách používají jen zřídka. [2]

1.2.5 Aditiva

Aditiva se přidávají do nátěrových hmot, aby specifickým způsobem upravily jejich vlastnosti. Pomocí aditiv se zabráňuje pění, želatinaci, tvorbě škráloupů v plechovkách, omezuje se usazování pigmentů v nátěrových hmotách. Zvyšují odolnost proti

povětrnostním podmínkám a proti napadení mikroorganismy (účinnou složkou jsou zde kovová mýdla). Nátěrové hmoty získávají dobrý rozliv, nedochází k vyplavování pigmentů, naopak se urychluje jejich dispergace v barvě. Obsah aditiv v nátěrových hmotách obvykle nepřesahuje 1 %, přesto je jejich účinek významný. Patří sem sušidla, zvláčňovadla, emulgátory, stabilizátory, iniciátory, katalyzátory, inhibitory, urychlovače aj. Díky vysokým požadavkům, které se dnes na nátěrové hmoty kladou, se využívá pomocných látek označovaných jako aditiva čím dál častěji. [2]

1.3 Nanotechnologie

Slovo „nano“ pochází z řeckého jazyka a označuje „trpaslíka“. Předpona „nano“ vyjadřuje jednu miliardtinu základní fyzikální jednotky. Např. 1 nanometr (1 nm) je $1 \cdot 10^{-9}$ m, což je řádově 100x kratší vzdálenost než je vlnová délka viditelného světla. [5]

Hovoříme-li obecně o nanosvětě, máme namysli oblast částic a struktur, které rozměrově odpovídají intervalu v rozmezí 1 nm až 100 nm. Lze je tedy označit za nanostruktury a považovat za základní stavební jednotky nanomateriálů. Oblast zabývající se zkoumáním jejich vlastností se nazývá nanověda, avšak její hranice se nedá přesně vymezit. Nanověda zahrnuje oblasti fyziky pevných látek, oblasti chemie a inženýrství, ale také oblasti molekulární biologie. Nanotechnologii bychom tedy mohli souhrnně definovat, jako technologii zabývající se praktickým využitím nově objevených a neobvyklých vlastností nanomateriálů, pro vytváření nových struktur, materiálů a zařízení. S nanotechnologiemi souvisí také jejich praktické využití k tvorbě látek a materiálů specifických vlastností. [14]

Přestože se nanotechnologie řadí k nově vzniklým vědním disciplínám, mají celou řadu oblastí využití. Aniž by si to člověk uvědomoval, některé její metody uměl používat už mnohem dříve. Jedná se např. o využití techniky nanočástic. Středověcí skláři pro dosažení optických efektů skla, používali jako přísady prášky různých kovů a látek. Tehdy se jednalo především o zlato, stříbro, síru nebo selen. Při podrobném zkoumání bylo zjištěno, že se tyto látky vyskytují ve skle ve formě nanokrystalů. Těchto nanokrystalů se také používalo k dosažení lesku při výrobě glazové keramiky. Dalším příkladem může být použití sazí jako plniva při výrobě pneumatik, kde se částice amorfního uhlíku pohybují v rozmezí 10 – 500 nm. [14]

V oblasti nátěrových systémů se nanotechnologie v současnosti zaměřuje především na oblast nanomateriálů, kam můžeme zařadit aplikaci tenkých vrstev nebo využití nanoprášků a nanočástic, jako složek přidávaných do nátěrového systému pro dosažení specifických vlastností.

1.3.1 Nanomateriály

V nátěrových systémech se používají nanomateriály a nanokompozity, např. pro zvýšení odolnosti proti oděru, zvýšení odolnosti proti poškrábání nebo k dosažení UV-stability. Při použití nanomateriálů v nátěrových hmotách může nastat problém se zachováním optických vlastností např. transparentnosti, odstínu nebo lesku. Nanočástice musí být proto velmi malé, aby nenarušovali viditelnou složku světelného spektra. Pro mnoho aplikací je to podstatně méně než 100 nm. [12]

V závislosti na volbě nanočástic a jejich přítomnosti v nátěrovém systému, se dosahuje požadovaných funkčních vlastností. Mezi tyto vlastnosti patří např. zvýšení korozní odolnosti v důsledku lepších bariérových vlastností. Dosažení samočisticí schopnosti, kdy je napodoben tzv. „lotosový efekt“. Povrch chráněný tímto nátěrovým systémem se chová liofobně, tedy odpuzuje vodu, která na něm neulpívá a spolu s případnými nečistotami stéká z povrchu pryč. Nanočástice mohou také zvyšovat tvrdost povrchové vrstvy, která je potom odolná vůči oděru nebo poškrábání. Mezi další vlastnosti patří např. zvýšená ochrana proti působení chemikálií, slunečnímu záření nebo povětrnosti. U materiálů chráněných takovýmto nátěrovým systémem se potom prodlužuje jeho životnost, což znamená ekonomickou úsporu.

2 Přílnavost organických povlaků

Nátěry spolehlivě plní svou ochranou funkci jen v případě, že vykazují dobrou přílnavost ke svému podkladu. Tím zabraňují vzniku další fáze na fázovém rozhraní kovový povrch – nátěrový systém, kterou většinou bývají produkty koroze nebo voda. Z hlediska přílnavosti ke kovovému podkladu lze nátěry rozdělit do dvou skupin. Nátěry s nízkou přílnavostí (nátěry na bázi chlorovaného kaučuku a nitrocelulózy) a nátěry s dobrou přílnavostí (nátěry epoxidové, olejové, alkydové a polyuretanové). Důležitá není jen přílnavost nátěru ke kovovému povrchu před vystavením agresivnímu prostředí, ale také její změny v průběhu času. [2]

Pro zajištění vysoké přílnavosti nátěru ke kovovému podkladu se do základních nátěrů přidávají přísady jako jsou např. titaničitany, deriváty silanů, sloučeniny na bázi hlinitanu zirkoničitého aj. K základním předpokladům dobré přílnavosti ale patří především čistota povrchu podkladového materiálu. Je nutno jej zbavit všech nečistot, jako je rez, okuje a jiné korozní zplodiny, dále prachu, olejů a tuků, rozpustných solí případně starých nátěrů. Přílnavost můžeme zvýšit vhodnou úpravou, jako je např. vytvoření fosfátové vrstvičky na ocelovém povrchu. Tato vrstvička také zabraňuje šíření koroze pod nátěrem od místa jeho poškození. Ztráta přílnavosti nátěru v blízkosti poškozeného místa je jev nazývaný se katodické delaminace, ke kterému dochází zejména v prostředí obsahující rozpustné soli, např. chlorid sodný. [2]

Adhezi nátěru na rozhraní nátěr – ocelový povrch poškozuje alkalické prostředí, které vzniká při katodické dílčí korozní reakci. Ke snížení pH roztoku vede anodický dílčí pochod, nemá však příliš velký vliv na ztrátu přílnavosti nátěrů na ocelovém podkladu. [2]

Jedná - li se o vícevrstvý nátěrový systém, přílnavost mezi jednotlivými vrstvami může být ovlivněna i chybným postupem při aplikaci. Jedná se např. o nanášení vrstev na plech zahřátý slunečním zářením nebo naopak bezprostředně po dešti. Přílnavost může také negativně ovlivnit použití nevhodného ředidla nebo přílišné zředění nátěrové hmoty. [2]

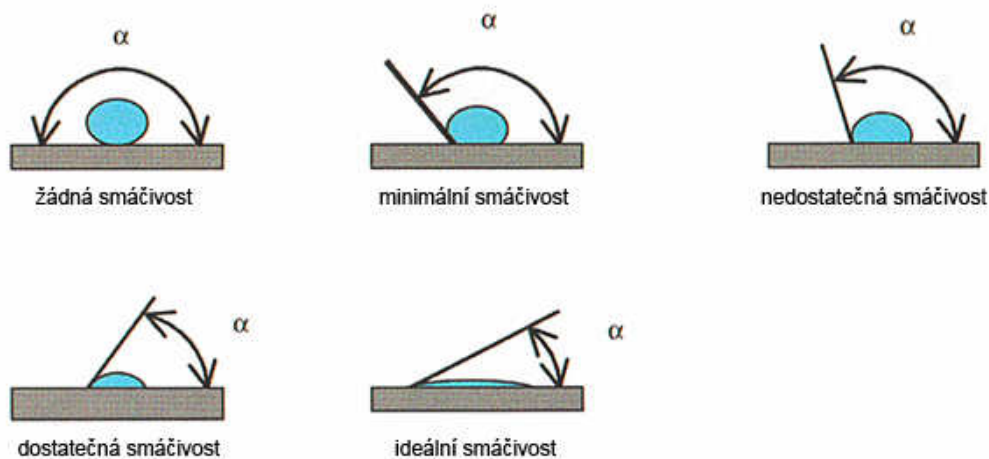
2.1 Povrchové napětí

Povrchové napětí je důležitým faktorem ovlivňujícím adhezi nátěrového systému a podkladu. Obecně lze říci, že čím větší je povrchové napětí materiálu tím lépe nátěr k podkladu přilne. Jedním z důvodů nízkého povrchového napětí může být samotná

specifikace podkladového materiálu. To se týká zejména plastů, které k dosažení lepší přilnavosti potřebují chemické nebo fyzické ošetření. Ve většině případů nízkého povrchového napětí u kovových podkladů se jedná o znečištění jejich povrchu a to především tuky a oleji, ale také třeba jen otisky prstů. Zde se těchto nečistot zbavíme vhodnou předběžnou úpravou povrchu jako je např. odmašťování. Obecně se hodnota dobré přilnavosti pohybuje od 38 mN/m a výše. [6]

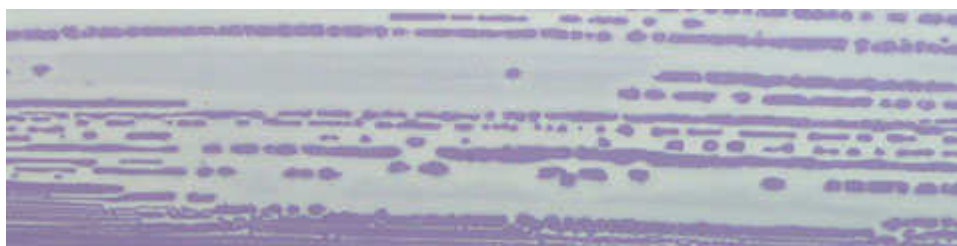
2.2 Smáčivost povrchu

Smáčecí schopnost povrchu do značné míry ovlivňuje adhezi povlaku k substrátu. Pro zajištění stejnoměrného pokrytí povrchu nátěrovou hmotou je dobrá smáčivost podkladu nezbytná. Lze ji docílit očištěním a odmaštěním povrchu, protože právě mastnoty jsou nejčastější příčinou špatného smáčení. Některé druhy povrchů jsou lyofilní tzn., že se nechají kapalinou snadno smáčet, např. sklo. Jiné jsou naopak lyofobní tzn. vodu odpuzující, např. list lotosu. Smáčivost lze stanovit pomocí styčného úhlu, kdy o dobré smáčivosti hovoříme pohybuje-li se styčný úhel v rozmezí 0° až 90° . Pokud se styčný úhel pohybuje v rozmezí 90° až 180° je smáčivost nedostatečná, nežádoucí.



Obr. 1 - Smáčení povrchu [10]

Špatné smáčení podkladu se může projevit po nanesení nátěrové hmoty na podklad vznikem pruhů a oblých vydutých prohloubenin nebo kráterů. [11]



Obr. 2 - Špatné smáčení podkladového materiálu [11]

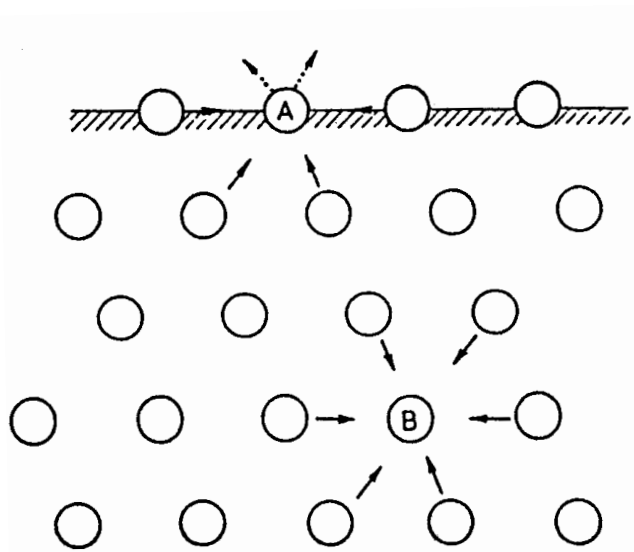
2.3 Struktura povrchu

Povrch můžeme obecně považovat za rozhraní dvou rozdílných prostředí. U kovových materiálů je třeba se zabývat nejen strukturou ale i vlastnostmi různě připravených povrchů. Do struktury přitom zahrnujeme rozměry od atomů až po makroskopické nerovnosti. Vlastnosti povrchu jako je např. drsnost pak ovlivňují další vlastnosti objektu, např. přilnavost nebo odrazivost. V mnohých případech nejsou vlastnosti povrchu závislé jen na vrstvě, kterou tvoří rozhraní, ale díky působení vnějších podmínek také na oblasti směřující směrem do materiálu. Tato oblast se nazývá povrchová vrstva. [7], [8]

Tab. 1 - Oblasti povrchu [8]

Oblast	Rozměr	Funkční ovlivnění
Horní nanovrstva	0,1 nm	Adsorpce, chemická reaktivita
Tenký film oxidace	0,1 – 100 nm	Odrazivost, tření koroze, tep. vodivost
Vnější povrchová vrstva	0,1 – 10 μm	Deformace struktury
Celková vrstva	> 100 μm	Adheze, nátěry

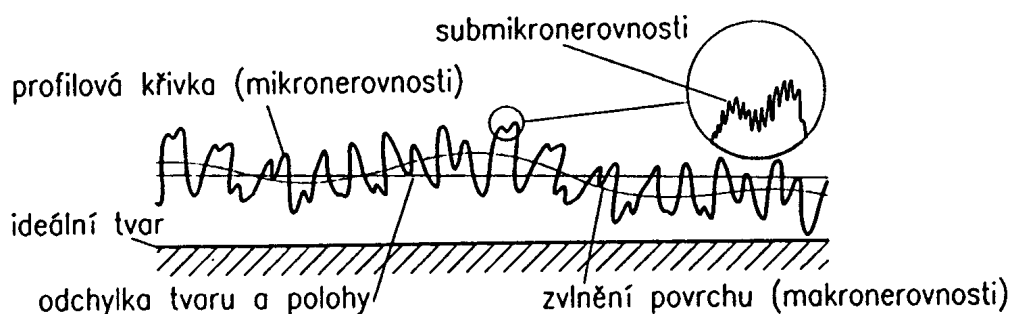
Kovový povrch si z pravidla můžeme představit jako velký soubor zrn, která tvoří rozhraní mezi pevnou fází a okolním prostředím. Charakteristickou vlastností povrchu pevné fáze je změna silového působení mezi atomy v krystalografické mřížce. Uvnitř objemu pevné látky jsou síly v různých směrech mezi atomy navzájem vykompenzovány. To ale neplatí o povrchové vrstvě, která je v tomto smyslu nenasycená. Tyto atomy mají potom větší vazebnou schopnost směrem do okolí. Ovlivňují tak strukturu povrchu a její vlastnosti a to především interakcemi s okolím, protože ty jsou zprostředkovány právě povrchem. [7]



Obr. 3 - Různě působící síly na atomy v povrchu a uvnitř krystalu [7]

2.4 Geometrie povrchu

Geometrie povrchu je výrazně ovlivněna použitou výrobní technologií, která na něm zanechává charakteristické stopy. Po opracování může být povrch zvlněn, což považujeme za makronerovnosti. Z pohledu přilnavosti nátěrového systému k podkladu je ovšem mnohem důležitější drsnost povrchu, která se řadí mezi mikronerovnosti. V praxi se ukázalo, že vysoce hladké a leštěné povrchy nejsou pro zakotvení povlaku nejvhodnější. Naopak mírné zdrsnění povrchu vytváří vhodný kotvící profil a zvyšuje tak i přilnavost nátěrového systému k podkladu. Požadovaného stupně drsnosti můžeme dosáhnout vhodnou předběžnou úpravou povrchu např. otryskáváním, mořením atd. [9]



Obr. 4 - Geometrie povrchu [7]

3 Předběžné úpravy povrchu

Všechny povrchové úpravy, ať už se jedná o nanášení nátěrových hmot, smaltování, či galvanické pokovování vyžadují před samotnou aplikací předběžnou úpravu povrchu. Výchozí stav povrchu je závislý na předchozím zpracování a bývá různě drsný, pokrytý rýhami a póry, stopami po nástrojích nebo po svařování, případně pokrytý korozními zplodinami, mastnotou nebo jinými nečistotami. [9]

Kvalita a životnost následující povrchové úpravy závisí na tom, do jaké míry se nám podaří povrch očistit a vhodně upravit. Každá operace ovšem prodražuje výrobní proces, a tak je snaha omezit předběžnou úpravu povrchu na minimum. Je ale třeba si uvědomit, že při překročení jisté minimální hranice dojde ke snížení kvality a životnosti povrchové úpravy a dříve nebo později se úspora změní v ekonomickou ztrátu. [9]

Povrch podkladového materiálu musí být před aplikací nátěrového systému zbaven všech zplodin a nečistot, které zhoršují jakost povrchové úpravy. Ochranné vrstvy poskytují kovovým povrchům účinnou ochranu proti korozním či povětrnostním vlivům jen pokud jsou v přímém kontaktu s kovem. Nedůslednost při předběžných úpravách povrchu se nemusí projevit okamžitě, ale až po určité době, kterou potřebují aktivní nečistoty k vytvoření dostatečné energie pro porušení přilnavosti a celistvosti povlaku. [9]

Podle charakteru znečištění rozeznáváme:

a) Látky vázané k povrchu mechanicky

Patří sem: mastnoty, tuky, oleje, zbytky past a mazadel, prach, slévárenský písek apod. Na povrchu jsou udržovány fyzikálními silami. Tvoří vrstvy o různých tloušťkách od několika milimetrů až po velikost, kdy jsou hmatem či zrakem těžko postřehnutelné. Je však důležité je vždy důkladně odstranit. [9]

b) Látky vázané k povrchu chemicky

Patří sem: okuje, rez a různé směsi oxidů železa bezvodých i s obsahem vázané či volné vody. Ty mohou být houbovitě struktury se schopností absorbovat další vlhkost z okolí i s rozpuštěnými chemickými látkami. Jejich schopnost pod nátěrem narůstat potom nátěr porušuje i mechanicky. Pro trvanlivost nátěru jsou nepříznivým faktorem i nepatrné stopy rzi, protože jsou základem pro budoucí korozní proces. Souvislá a neporušená vrstva okují sice odolává korozi, ale její mechanická křehkost, která se projevuje i při změnách teploty je snadnou příčinou porušení plochy pod nátěrem. Další riziko představuje povrchová vlhkost (obsažená

v pórech a mikrotrhlinách), která zejména v oblastech průmyslových exhalací může obsahovat určité procento rozpuštěných agresivních plynů. (např. oxidy síry a dusíku). Před aplikací nátěrového systému musí být všechny tyto nečistoty a vrstvy vhodným způsobem odstraněny. [9]

3.1 Mechanické úpravy povrchu

Účelem mechanických úprav je očištění povrchu materiálu, vytvoření vhodných podmínek pro zakotvení povlaku, zlepšení mechanických případně vzhledových vlastností. Mezi tyto úpravy patří tryskání, omílání, kartáčování, broušení a leštění. [1]

3.1.1 Otryskávání

Čištění povrchu kovu otryskáváním zabezpečuje velmi dobrou přípravu povrchu pro aplikaci nátěru. Poskytuje nejen kovově čistý povrch, ale také vhodně upravuje drsnost povrchu v závislosti na použitém tryskacím prostředku. Tím přispívá k lepšímu zakotvení nátěrového systému. Otryskáváním se odstraňují především nečistoty, jako jsou korozní zplodiny, rez a okuje a další. [9]

Při otryskávání se pomocí pneumatických tryskacích pistolí nebo metacích kol vrhá proti povrchu součásti tryskací materiál. Efektivita čištění povrchu je závislá na druhu tryskacího materiálu, tvaru zrn, na úhlu dopadu a kinetické energii. Mezi nejčastěji používané tryskací materiály patří křemičitý písek, který se dnes používá spíše v kombinaci s vodou, za sucha hrozí nebezpečí silikózy pro obsluhu. Ocelolitinová drť je dražší než křemičitý písek, ale mnohonásobně trvanlivější s větší schopností úběru. Sekaný drát disponuje vysokou pevností, je hospodárný, vhodný pro mechanizované linky a metací kola. Pro vyhlazování a leštění se používají skleněné kuličky vyráběné granulací skla, tzv. balotina. Mezi speciální tryskací materiály patří např. drť z pecek nebo plastických hmot. Otryskávání není vhodné pro tenkostěnné výrobky, kde hrozí nebezpečí deformace nebo protržení stěn. [1]

3.1.2 Omílání

Omílání je mechanický způsob úpravy povrchu, který se používá pro odjehlování a leštění povrchu, pro odstraňování zbytků tavidel a korozních zplodin. Omílání probíhá v rotujícím bubnu nebo zvonu, kde dochází ke vzájemnému odírání předmětů a omílacích těles za přítomnosti kapaliny a brusiva. Efektivitu omílání ovlivňuje průměr bubnu, jeho

plnění a otáčky, doba omílání. Dále velikost a druh omílacích těles a jejich poměrné množství k množství omílaných součástí. Druhy omílacích těles jsou různorodé. Od přírodních nebo umělých kamenů jako je křemen, čedič, žula, vápenec, až po organické hmoty, textil a kožené odpady. Po čas omílání se omílací tělesa rychle obrušují, čímž klesá jejich ubírací schopnost. V takovém případě se pro zvětšení úběru přidává vhodné brusivo jako je smírek, umělý korund, křemenný písek nebo přírodní a umělá pemza. Omíláním se snižují výrobní náklady, zvyšuje se výrobnost, klesá zmetkovitost, zpevňuje se povrch a zvyšuje se korozní odolnost. Omílání je vhodné pro relativně malé součásti, přibližně do hmotnosti 1 kg. Nevýhodou omílání je nerovnoměrný úběr a možnost poškození členitých výrobků. [1]

3.1.3 Broušení, leštění, kartáčování

Jedná se o mechanické úpravy povrchu, které se používají před aplikací nátěrového systému nebo jako konečné povrchové úpravy. Používají se pro dosažení vhodného povrchu pro nanesení nátěrového systému, k odstranění nerovností nebo k dosažení požadovaného lesku. [1]

K broušení se používají plstěné, dřevěné nebo látkové kotouče nebo pásy opatřené brusivem různé zrnitosti, plstí nebo kůží. Při hrubování a hlazení se používá brusivo s větší zrnitostí, odstraňují se tak větší a střední nerovnosti. Jemné hlazení a předlešťování se používá jako úprava pro galvanické povlaky. Jemné předlešťování se používá jako poslední operace před leštěním. [1]

Podobně jako u broušení se i u leštění používají plstěné nebo látkové kotouče, nejsou však opatřeny brusivem. Jako brusné a lešticí prostředky se používají tukové pasty nanášené na obvod kotouče nebo brusné pasty a suspenze, které jsou směsí jemného brusiva s olejem nebo pastou. Pro předlešťování se používají tvrdší kotouče, vyšší rychlosti a ostřejší pasty. Naopak při dolešťování se používají kotouče měkčí a sušší, nižší rychlosti a jemnější pasty. [1]

Kartáčování se používá k odstranění hrubých nečistot jako je rez, staré nátěry apod. Pro tyto účely slouží kartáče s ocelovými dráty. Kartáče s jemnými dráty např. mosaznými se používají např. pro matovou úpravu. Pro zjemnění povrchu a dosažení jednotného vzhledu se používají kartáče s přírodními nebo umělými vlákny mazané brusnými pastami. [1]

3.2 Chemické úpravy povrchu

Jsou způsoby úpravy povrchu, kdy chemická činidla reagují s nečistotami na povrchu materiálu. Patří sem především odmašťování a moření. Tyto operace se používají na přípravu povrchu pro aplikaci nátěrového systému. Míra očištění je závislá na druhu povlaku. Mezi nejchoulostivější patří galvanické povlaky. [1]

3.2.1 Odmašťování

Odmašťování se používá pro odstraňování všech druhů ulpěných nečistot, které jsou k povrchu vázány jednak fyzikální adsorpcí (např. mastnoty) nebo adhezními silami (např. prach, kovové třísky). Jejich vazebná energie k povrchu kovu je podstatně menší než u chemicky vázaných nečistot (rez, okuje). Lze je tedy odstranit snadněji a beze změny kovového povrchu. Odmašťovací prostředky uvolňují tyto nečistoty z povrchu kovu, převádějí je do roztoku nebo emulze a zabraňují jejich zpětnému ulpívání na povrchu. Odmašťování se provádí různými způsoby. Mezi nejrozšířenější patří odmašťování: [9]

- a) v alkalických roztocích
- b) v organických rozpouštědlech
- c) emulzní odmašťování
- d) vysokotlaké čištění
- e) čištění povrchu parou
- f) odmašťování opalování, pomocí ultrazvuku a další

3.2.2 Moření

Mořením se chemickým působením kyselin, případně i louhů odstraňují z povrchu kovu oxidické nečistoty (rez, okuje). Korozní zplodiny se v mořící lázni převedou na rozpustnou formu a z povrchu se opláchnou. Kyselina pozvolně rozpouští rez a okuje, jejich necelistvostmi a póry proniká až na samotný kov. Vznikající vodík, který se uvolňuje při rozpouštění ocele svým tlakem podporuje odtrhávání oxidické vrstvy a urychluje tím moření. Nevýhodou je však vznikající vodíková křehkost. Před mořením musí být povrch odmaštěn, aby moření probíhalo rovnoměrně po celém povrchu a nedocházelo k nadměrnému znečišťování mořící lázně. Bezprostředně po moření následuje několikanásobný oplach vodou, aby zbytky kyselin, louhů nebo solí nenarušovaly následně aplikovaný nátěrový systém. Mezi nejčastěji využívané kyseliny k moření patří: [9]



- a) Kyselina sírová (koncentrace 5 – 20 %, teplota lázně 40 – 70 °C)
- b) Kyselina solná (koncentrace 10 – 20 %, teplota lázně 20°C)
- c) Kyselina fosforečná (koncentrace 15%, teplota lázně 60 – 80 °C)
- d) Kyselina chlorovodíková (koncentrace 5 – 17 %, teplota lázně 20°C)

4 Návrh experimentálních prací

Povrch vzorku

- čistota povrchu dle ČSN EN ISO 8501-1, makrosnímek zvětšení 100x
- prašnost povrchu dle ČSN ISO 8502-3
- drsnost povrchu vzorku dle ISO 8503-1
- (drsnoměr Mitutoyo Surftest - 301 dle ČSN EN ISO 4287)

Nanášení barev

- pneumatické stříkání

Zkoušky nátěrů

- stanovení tloušťky nátěru suché vrstvy dle ČSN EN ISO 2808
- stanovení pH nátěrové hmoty
- stanovení vlivu oxidických vrstev na změnu pH nátěrové hmoty
- korozní zkouška v solné mlze dle ČSN ISO 9227
- degradace nátěrů dle ČSN EN ISO 4628-8
- stupeň puchýřkování dle ČSN EN ISO 4628-2
- nanoindentace svrchní části nátěrové hmoty dle ČSN EN ISO 14577-4
- fázové rozhraní na elektronovém mikroskopu

5 Popis experimentálních prací

5.1 Podkladový materiál:

Pro experimentální práce byl jako podkladový materiál použit ocelový plech STANDARD (obchodní označení S – 46) o rozměrech 152 x 102 x 0,8 mm. Ocelový plech byl předběžně upraven mechanickým broušením a odmaštěn, aby nedocházelo ke zkreslování naměřených hodnot. Další informace o tomto podkladovém materiálu obsahuje příloha A.

Chemické složení:

Tab. 2 - Chemické složení podkladového materiálu STANDARD (S-46)

Obsah prvků v oceli [hm. %]			
C	Mn	P	S
0,15 max	0,6 max	0,030 max	0,035 max



Obr. 5 - Ocelový plech STANDARD (S-46)

Druhým podkladovým materiálem byla ocelová truba o rozměrech TR Ø 12,7 x 3 - 90 mm určená pro transport kapalin. Pro zjednodušení bude tento podkladový materiál značen pouze jako TR-AM. Ocelové trubky nařezané na požadovaný rozměr byly dodány firmou ArcelorMittal Ostrava, a. s.. Před aplikací nátěrového systému byl tento podkladový materiál zahřátý na 40 °C.

Chemické složení:

Tab. 3 - Chemické složení podkladového materiálu TR-AM

Obsah prvků v oceli [hm. %]								
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Al
0,07 – 0,10	0,50 -0,60	0,17 – 0,25	0,025 max	0,020 max	0,30 max	0,30 max	0,30 max	0,02 – 0,04



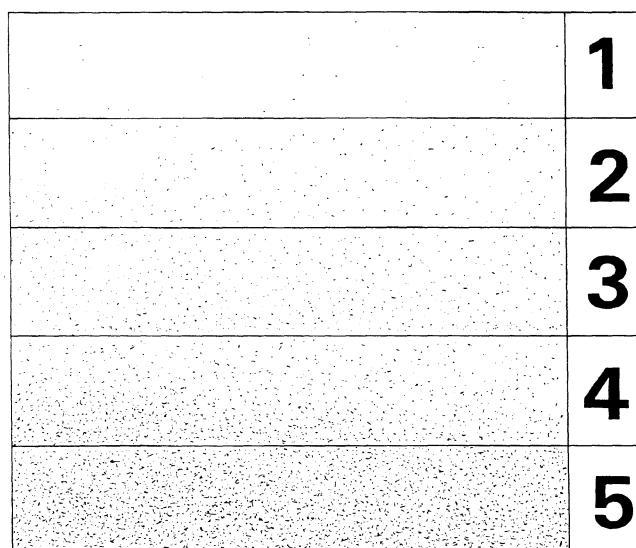
Obr. 6 Truba TR Ø 12,7 x 3 - 90 mm (TR-AM)

5.2 Vizuální hodnocení čistoty povrchu dle ČSN EN ISO 8501-1

Při vizuálním hodnocení čistoty povrchu postupujeme tak, že povrch vzorku prohlédneme pouhým okem při dobře rozptýleném denním světle nebo při ekvivalentním umělém osvětlení. Dle příslušné normy potom hodnotíme stupeň zarezavění a stupeň přípravy povrchu oceli. Různé stupně jsou definovány slovním popisem a reprezentativní fotografií umožňující srovnání se zkoumaným povrchem. [15]

5.3 Stanovení prachu na ocelovém povrchu dle ČSN ISO 8502-3

Stanovení množství prachu a velikosti částic bylo provedeno na ocelových podkladech STANDARD (S-46) a TR-AM připravených pro nátěr. Na povrch vzorků se lehce přiložila adhezivní průhledná samolepící páska a rovnoměrným pohybem palce se k povrchu přitlačila. Páska byla následně sejmuta pod úhlem 180° a přemístěna na vhodný zobrazovací podklad, v tomto případě na bílý list papíru. Celý postup byl zopakován pro oba vzorky 3x. Následně bylo vyhodnoceno množství prachu na pásce vizuálním porovnáním s obrazovou stupnicí (obr. 7). Dále byla vyhodnocena převládající velikost částic v souladu s tabulkou 4, která definuje šest tříd velikosti částic (0 až 5). Výsledky byly zpracovány do tabulek 5 a 6.


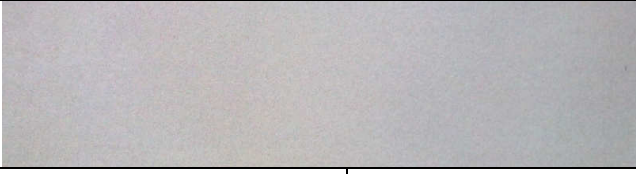



Obr. 7 - Obrazová stupnice odpovídající množství prachu dle ČSN ISO 8502-3 [16]


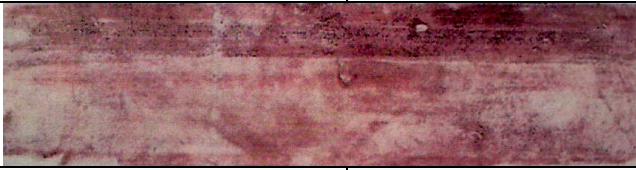

Tab. 4 - Třídy velikosti prachových částic dle ČSN ISO 8502-3 [16]

Třída	Popis prachových částic
0	částice neviditelné při zvětšení 10 x
1	částice viditelné při zvětšení 10 x, ale ne prostým okem (obvykle částice menší než 50 µm v průměru)
2	částice již viditelné prostým okem (obvykle částice mezi 50 µm a 100 µm v průměru)
3	částice jasně viditelné prostým okem (částice od 0,5 mm v průměru)
4	částice mezi 0,5 a 2,5 mm v průměru
5	částice větší než 2,5 mm v průměru

Tab. 5 - Stupeň zaprášení a třída jednotlivých částic - STANDARD (S-46)

STANDARD (S-46)	Množství prachu	Třída velikosti částic
Páska č. 1	St. 1	0
		
Páska č. 2	St. 1	0
		
Páska č. 3	St. 1	0
		

Tab. 6 Stupeň zaprášení a třída jednotlivých částic – TR-AM

TR-AM	Množství prachu	Třída velikosti částic
Páska č. 1	St. 5	2
		
Páska č. 2	St. 5	2
		
Páska č. 3	St. 5	2
		

Podkladový materiál typu STANDARD (S-46) byl mechanizovaně očištěn broušením a poté odmaštěn. Díky tomuto vysokému stupni přípravy byl povrch prostý nečistot. Podkladový materiál typu TR-AM byl dodán ve stavu po válcování, čemuž také odpovídá množství prachových částic na povrchu.

5.4 Měření drsnosti povrchu dle ČSN EN ISO 4287

Před nanesením nátěrového systému bylo na vzorcích provedeno měření drsnosti povrchu. Měření se provádělo na vzorku STANDARD (S-46) v podélném i v příčném směru a na vzorku TR-AM ve směru podélném. Měření drsnosti povrchu se provádělo pomocí přístroje Mitutoyo Surftest – 301 (obr. 8) dle ČSN EN ISO 4287, kde je profil povrchu získáván pomocí diamantového snímacího hrotu. Každé měření bylo opakováno vždy 10x. Naměřené hodnoty jsou zpracovány do tabulek 8, 9 a 10, kde se také nachází jejich průměrné hodnoty.



Obr. 8 - Mitutoyo Surftest – 301

Měřené parametry drsnosti povrchu:

Ra	průměrná aritmetická úchylka posuzovaného profilu	[μm]
Rz	největší výška profilu	[μm]
Rq	průměrná kvadratická úchylka posuzovaného profilu	[μm]
Rp	největší výška výstupků profilu	[μm]
Rv	největší hloubka prohlubní profilu	[μm]
Rsk	šikmost posuzovaného profilu	[-]
Rku	špičatost posuzovaného profilu	[-]
λ_c	- filtr profilu definující rozhraní mezi složkami drsnosti a vlnitosti	
l	- délka měřeného úseku (dráha, kterou urazí diamantový hrot drsnoměru)	
	- měření probíhalo dle ISO 1997	

Nastavení měřicího přístroje Mitutoyo Surftest – 301:

Tab. 7 Nastavení drsnoměru Mitutoyo Surftest – 301

Work Name	Sample	Operator	Mitutoyo
Measuring Tool	SurfTest SJ-301	Comment	Ver2.1
Standard	ISO 97	N	5
Profile	R	λ_c	0.8 mm
Range	AUTO	Filter	GAUSS

Podmínky v laboratoři:

teplota – 19,5 °C

vlhkost vzduchu – 53%

Naměřené hodnoty parametrů drsnosti:

Tab. 8 - Naměřené hodnoty parametrů drsnosti u vzorku STANDARD (S-46) - podélně

Vzorek:	STANDARD (S-46)						
Směr:	podélný						
Parametry:	$\lambda_c = 0,8 \text{ mm}$, $l = 4 \text{ mm}$						
Č. měření	Ra [μm]	Rz [μm]	Rq [μm]	Rp [μm]	Rv [μm]	Rsk [-]	Rku [-]
1	0,17	1,68	0,22	1,11	0,58	0,86	12,15
2	0,34	1,85	0,42	0,99	0,86	0,06	2,50
3	0,24	1,81	0,34	0,72	1,09	-0,69	5,15
4	0,55	3,09	0,72	1,64	1,44	0,39	3,56
5	0,61	3,45	0,81	2,00	1,44	0,49	4,04
6	0,32	2,25	0,45	1,66	0,59	1,02	4,96
7	0,45	2,97	0,60	1,50	1,47	-0,30	3,42
8	0,30	1,87	0,39	1,01	0,86	0,42	3,29
9	0,39	2,43	0,52	1,44	0,99	0,78	4,02
10	0,29	2,30	0,39	1,38	0,92	0,32	4,58
Ø	0,37	2,37	0,49	1,35	1,02	+	4,77
Max.	0,61	3,45	0,81	2,00	1,47	1,02	12,15
Min.	0,17	1,68	0,22	0,72	0,58	-0,69	2,50

Výsledné průměrné hodnoty $Ra = 0,37 \pm 0,13 \mu\text{m}$, $Rz = 2,37 \pm 0,58 \mu\text{m}$

Tab. 9 - Naměřené hodnoty parametrů drsnosti u vzorku STANDARD (S-46) - příčný

Vzorek:	STANDARD (S-46)						
Směr:	příčný						
Parametry:	$\lambda_c = 0,8 \text{ mm}$, $l = 4 \text{ mm}$						
Č. měření	Ra [μm]	Rz [μm]	Rq [μm]	Rp [μm]	Rv [μm]	Rsk [-]	Rku [-]
1	0,92	7,83	1,25	2,85	4,99	-1,11	5,59
2	0,90	7,16	1,15	3,29	3,87	-0,39	3,84
3	0,88	7,47	1,16	3,18	4,29	-0,70	4,50
4	0,94	7,87	1,23	3,47	4,40	-0,46	4,07
5	0,92	7,30	1,19	3,14	4,15	-0,59	4,06
6	1,08	7,70	1,45	3,76	3,94	-0,05	3,97
7	0,84	5,91	1,06	2,39	3,52	-0,59	3,23
8	0,88	7,26	1,15	3,09	4,17	-0,58	4,31
9	1,05	9,00	1,44	4,16	4,83	-0,43	5,43
10	0,92	7,29	1,22	2,65	4,65	-0,90	4,75
Ø	0,93	7,48	1,23	3,20	4,28	-	4,38
Max.	1,08	9,00	1,45	4,16	4,99	-0,05	5,59
Min.	0,84	5,91	1,06	2,39	3,52	-1,11	3,23

Výsledné průměrné hodnoty $Ra = 0,93 \pm 0,07 \mu\text{m}$, $Rz = 7,48 \pm 0,73 \mu\text{m}$

Tab. 10 - Naměřené hodnoty parametrů drsnosti u vzorku TR-AM - podélně

Vzorek:	TR-AM						
Směr:	podélný						
Parametry:	$\lambda_c = 0,8 \text{ mm}$, $l = 4 \text{ mm}$						
Č. měření	Ra [μm]	Rz [μm]	Rq [μm]	Rp [μm]	Rv [μm]	Rsk [-]	Rku [-]
1	1,08	6,01	1,31	2,54	3,47	-0,37	2,51
2	0,90	5,81	1,17	1,85	3,96	-1,09	3,87
3	1,52	8,35	1,86	3,15	5,20	-0,71	2,98
4	1,21	8,85	1,57	3,90	4,95	-0,35	3,41
5	0,90	5,54	1,13	2,27	3,27	-0,53	3,01
6	0,90	5,41	1,12	2,28	3,13	-0,41	2,85
7	0,88	6,05	1,16	2,86	3,19	-0,30	4,58
8	1,32	7,90	1,63	3,04	4,86	-0,49	2,91
9	0,82	6,84	1,09	3,13	3,71	-0,75	5,09
10	0,69	4,52	0,86	2,02	2,50	-0,36	2,85
Ø	1,02	6,53	1,29	2,70	3,82	-	3,41
Max.	1,52	8,85	1,86	3,90	5,20	-0,30	5,09
Min.	0,69	4,52	0,86	1,85	2,50	-1,09	2,51

Výsledné průměrné hodnoty $Ra = 1,02 \pm 0,24 \mu\text{m}$, $Rz = 6,53 \pm 1,34 \mu\text{m}$

5.5 Aplikace nátěrového systému a značení vzorků

Ve spolupráci s Ruskou federací byl dodán vodou ředitelný nátěrový systém s nízkým obsahem VOC látek. Nátěrová hmota obsahuje fosfátové inhibitory koroze na bázi sodíku a vysychavých solí. Dále obsahuje antikorozi pigment oxiamino (fosfátový komplex vápence a manganu). Při nanesení nátěrové hmoty na povrch kovového substrátu se adsorbuje inhibitor koroze a společně s antikorozním pigmentem vytváří na kovovém povrchu tenkou ochrannou vrstvu silnou řádově několik nm. Vhodný poměr ředění nátěrové hmoty pro nanášení je 1:10 až 1:15. Aplikace nátěrového systému na podkladový materiál byla provedena pneumatickým stříkáním (tlak 0,1 MPa). Nátěr byl ponechán 10 minut volně na vzduchu. Poté byl vložen na 20 minut do horkovzdušné sušicí pece (teplota 70 °C). Po vyjmutí ze sušicí pece byl ponechán volně na vzduchu po dobu 30 minut.

Označení nátěrového systému:

RUS – nátěrový systém dodaný Ruskou federací

H – ředěný vodou ve vhodném poměru

D – voda destilovaná

N – voda z vodovodní baterie

Druhý nátěrový systém byl poskytnut v rámci spolupráce VŠB-TUO a firmy DENAS COLOR a.s. Jedná se o vodou ředitelnou nátěrovou hmotu s nízkým obsahem VOC látek. Ochranný způsob nátěrové hmoty je především bariérový, omezuje přístup vody a agresivních složek k podkladovému materiálu. Do nátěrového systému byl vzhledem k požadavku na tenkou vrstvu přidán antikorozi pigment fosforečnanu zinečnatého (obchodní název ZP 10) v rozmezí 6 až 9 hm. %. Jedná se o netoxický dobře přilnavý pigment, jehož inhibiční efekt je založen na postupné hydrolýze fosfátu v důsledku působení vlhkosti. Pigmentové částice byly namlety na požadovaný rozměr vodním mlýnem. Aplikace nátěrového systému na podkladový materiál byla provedena pneumatickým stříkáním (tlak 0,1 MPa). Nátěr byl ponechán 30 minut volně na vzduchu. Poté byl vložen na 2 hodiny do horkovzdušné sušicí pece (teplota 70° C). Nátěrový systém by měl zráť po dobu 21 dnů v laboratorních podmínkách. Tato doba byla zkrácena na 24 hodin ponecháním vzorků v horkovzdušné sušicí peci při teplotě 60 °C.

Označení nátěrového systému:

DC – nátěrový systém dodaný v rámci spolupráce VŠB-TUO a firmy DENAS COLOR a.s.

5.6 Stanovení tloušťky suchého filmu dle ČSN EN ISO 2808

Po vytvrzení nátěru byla na vzorcích naměřena tloušťka suchého filmu. Suchá vrstva filmu byla naměřena přístrojem Elcometer 345 (viz. obr. 9) o měřícím rozsahu 0 – 1500 μm . Tento přístroj funguje na principu elektromagnetické indukce, tj. měření nemagnetických vrstev na feromagnetickém podkladu. Na každém vzorku bylo provedeno vždy 10 samostatných měření a to po celé ploše vzorku. Získané hodnoty byly zpracovány do tabulek 11 a 12.



Obr. 9 - Elcometer 345

Tab. 11 - Tloušťky suché vrstvy na ocelovém podkladu STANDARD (S-46)

Pokladový materiál	STANDARD (S-46)									
Č. měření	Naměřené tloušťky suché vrstvy nátěrového systému [μm]									
	DC 1	DC 2	DC 3	RUS NH 1	RUS NH 2	RUS NH 3	RUS DH 1	RUS DH 2	RUS DH 3	RUS DH 4
1	50,1	48,8	53,1	47,6	54,3	54,9	44,5	44,2	45,6	45,3
2	52,3	49,5	49,9	50,1	60,5	50,4	47,0	39,2	41,2	49,1
3	48,6	51,6	56,2	53,6	56,2	50,6	44,8	44,0	47,2	43,5
4	45,7	48,6	53,4	48,7	52,5	50,8	50,3	41,8	46,9	44,2
5	44,8	47,9	52,0	51,0	61,9	56,5	44,5	42,7	41,3	47,0
6	52,9	51,7	48,7	48,3	64,6	52,3	50,5	43,2	48,0	46,5
7	50,2	50,5	58,1	54,8	53,3	54,0	48,3	39,6	43,7	49,1
8	47,6	50,0	56,3	52,5	60,2	53,9	42,6	41,5	49,1	43,9
9	48,4	48,8	54,1	50,5	53,6	49,8	44,7	44,2	47,2	45,1
10	51,8	47,1	52,8	48,1	59,4	52,3	46,4	41,6	44,3	45,3
Ø	49,2	49,5	53,5	50,5	57,7	52,6	46,4	42,2	45,5	45,9

Tab. 12 - Tloušťky suché vrstvy na ocelovém podkladu TR-AM

Pokladový materiál	TR-AM									
Č. měření	Naměřené tloušťky suché vrstvy nátěrového systému [μm]									
	DC 1	DC 2	DC 3	RUS NH 1	RUS NH 2	RUS NH 3	RUS DH 1	RUS DH 2	RUS DH 3	RUS DH 4
1	70,1	62,6	64,5	72,3	69,0	73,8	58,5	76,3	62,3	64,9
2	65,4	68,8	66,8	71,4	70,9	68,0	65,4	70,3	62,3	64,9
3	71,1	62,2	72,1	70,2	67,4	69,2	70,3	68,0	70,2	69,9
4	72,3	74,8	63,0	76,9	64,2	74,7	64,3	70,9	67,2	60,3
5	69,1	70,1	68,8	78,6	75,7	60,0	68,1	68,5	78,2	71,7
6	68,2	73,4	67,2	70,4	84,8	68,0	69,0	60,9	70,2	63,9
7	70,9	69,4	73,0	70,2	69,7	68,9	79,2	75,8	75,4	73,7
8	64,3	71,1	61,4	71,8	79,1	69,6	76,9	69,8	73,2	71,0
9	68,8	72,8	71,2	67,2	70,9	70,7	60,8	68,6	77,1	65,7
10	69,7	63,0	69,8	71,1	71,2	71,3	63,4	65,2	72,2	76,8
Ø	69,0	68,8	67,8	72,0	72,3	69,4	67,6	69,4	70,8	68,3

Na povrchu podkladového materiálu TR-AM se nacházela oxidická vrstva, která dosahovala tloušťky v průměru 15,6 μm . Tyto oxidické vrstvy jsou nemagnetické tzn., že přístroj Elcometer 345, s jehož pomocí bylo měření prováděno, zaznamenal tloušťku vrstvy nátěrového systému současně s tloušťkou oxidické vrstvy. Je třeba si uvědomit, že naměřené hodnoty jsou postiženy právě touto chybou.

5.7 Stanovení pH nátěrového systému

Měření pH nátěrového systému bylo provedeno přístrojem EUTECH INSTRUMENTS (měřicí stupnice od pH 5+). Po každém jednotlivém měření se měřicí sonda přístroje opláchla destilovanou vodou. Potom se po dobu 15 minut uložila do uchovávacího roztoku. Tím se docílilo opětovného dosažení měřicí přesnosti. Měření bylo opakováno pro každý nátěrový systém vždy 3x. Naměřené hodnoty byly zpravovány do tabulky 13.



Obr. 10 - Přístroj pro měření pH EUTECH INSTRUMENTS

Tab. 13 - pH nátěrového systému

pH nátěrového systému [-]						
Č. měření	DC	DC + okuje	RUS N H	RUS N H + okuje	RUS D H	RUS D H + okuje
1	7,70	7,25	9,44	9,35	9,41	9,35
2	7,69	7,24	9,44	9,34	9,40	9,35
3	7,70	7,23	9,43	9,34	9,40	9,34
Ø	7,70	7,24	9,44	9,34	9,40	9,35

U nátěrového systému DC byla naměřena průměrná hodnota pH 7,7. Průměrná hodnota pH nátěrových systémů dodaných Ruskou federací se vlivem aditiv obsažených v nátěrovém systému pohybovala okolo 9,4. Přidáním oxidických fází, které mají kyselé charakter, se pH nátěrové hmoty mírně snižuje. Znamená to tedy, že oxidické fáze do jisté míry ovlivňují pH nátěrového systému. V tomto případě je změna hodnoty pH méně výrazná u nátěrových systémů RUS, které obsahují aditiva, jenž blokují změnu kyselosti roztoku.

5.8 Korozní zkouška v solné mlze dle ČSN ISO 9227

Korozní zkouška byla provedena v korozní komoře LIEBISCH S400 M-TR (obr. 11). Jedná se o moderní metodu zjišťování korozní odolnosti ochranných povlaků na kovovém podkladu. Vzorky byly na okrajích oblepeny samolepící páskou, aby se předešlo primárnímu vzniku koroze. Na polovině vzorků byl vytvořen řez pronikající až na podkladový materiál, o délce 70 mm. Poté byly vzorky vloženy do korozní komory. Nátěrové systémy aplikované na ocelový podklad byly určeny pro krátkodobou ochranu. Vzorky byly sledovány, fotograficky dokumentovány a vyhodnocovány v cyklech 0, 8, 16, 24 a 48 hodin.

Provozní podmínky korozní komory:

tlak vzduchu 3 – 4 bar

tlak vody 2,5 – 3 bar (max. 4 bar)

průtok 0,45 l/hod

teplota v komoře 35 °C

teplota navlhčovače 55 °C



Obr. 11 - LIEBISCH S400 M-TR

Tab. 14 - Návrh výpočtu korozní odolnosti odpovídající koroznímu prostředí C5

Korozní odolnost	
Simulovaná doba v korozní komoře	Realita – skutečnost
8 hod	40 dní
16 hod	80 dní
24 hod	120 dní
48 hod	240 dní
72 hod	1 rok
720 hod	10 let

5.9 Hodnocení puchýřkování nátěru dle ČSN EN ISO 4628-2

Jedná se o zkoušku, kde se vizuálně hodnotí množství a velikosti puchýřků vzniklých na povrchu nátěru během expozice v korozní komoře. V jednotlivých časových intervalech se vždy vyhodnotil povrch vzorků porovnáním s obrazovou stupnicí obsaženou v normě ČSN EN ISO 4628-2. Výsledky byly zaznamenány do tabulek 15 a 16. Kompletní fotodokumentaci vzorků pro jednotlivé časové intervaly obsahuje příloha B.

Tab. 15 - Klasifikace puchýřkování nátěrových systémů na podkladu STANDARD (S-46)

Podkladový materiál	STANDARD (S-46)		
Doba expozice [hod]	DC	RUS N H	RUS D H
0	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)
8	5 (S3)	0 (S0)	3 (S2)
16	5 (S3)	2 (S2)	4 (S2)
24	5 (S3)	3 (S2)	5 (S2)
48	5 (S3)	5 (S2)	5 (S3)

Tab. 16 - Klasifikace puchýřkování nátěrových systémů na podkladu TR-AM

Podkladový materiál	TR-AM		
Doba expozice [hod]	DC	RUS N H	RUS D H
0	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)
8	0 (S0)	0 (S0)	0 (S0)
16	0 (S0)	0 (S0)	3 (S2)
24	0 (S0)	2 (S2)	4 (S2)
48	0 (S0)	4 (S3)	5 (S3)

5.10 Hodnocení degradace nátěru dle ČSN EN ISO 4628-8

Do nátěru se ostrým řezným nástrojem vytvořil ve vodorovném směru 70 mm dlouhý řez pronikající až k podkladu. Takto připravené vzorky se vložily do korozní komory a byly vystaveny jejímu působení po dobu 0, 8, 16, 24 a 48 hodin. V každém z časových intervalů byl v okolí řezu vyhodnocen stupeň koroze a stupeň delaminace srovnáním s obrazovými standardy obsaženými v normě ČSN EN ISO 4628-8. Výsledky byly zaznamenány do tabulek 17 a 18. Kompletní fotodokumentaci vzorků pro jednotlivé časové intervaly obsahuje příloha C.

Tab. 17 - Klasifikace zkoušky řezem, podkladový materiál STANDARD (S-46)

Podkladový materiál	STANDARD (S-46)		
Doba expozice [hod]	DC	RUS N H	RUS D H
0	0/0	0/0	0/0
8	0/1	0/0	1/0
16	1/1	0/1	1/2
24	2/1	1/2	2/2
48	3/2	2/2	2/2

Tab. 18 - Klasifikace zkoušky řezem, podkladový materiál TR-AM

Podkladový materiál	TR-AM		
Doba expozice [hod]	DC	RUS N H	RUS D H
0	0/0	0/0	0/0
8	0/0	0/0	0/1
16	0/1	2/1	1/1
24	1/1	3/2	2/2
48	2/1	3/2	4/2

5.11 Nanoindentace svrchní části nátěrové hmoty dle ČSN EN ISO 14 577-4

Principem této zkoušky je vnikání zkušební tělesa (indentoru) do zkoušeného materiálu. Zkouška je vhodná především pro jednoduché tenké povlakové vrstvy, kde se vtisk provádí kolmo k povrchu zkušební tělesa. Nanoindentační zkouška byla provedena na přístroji Triboindenter Ti 950 (obr. 12), při dynamickém působení indentoru. Použitý typ indentoru – Berkových indentor (obr 14). Měření bylo na každém vzorku provedeno 3x. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 20.

Akustická a tepelná komora umožňuje testování za stabilních podmínek, které odpovídají standardu ISO 14 577

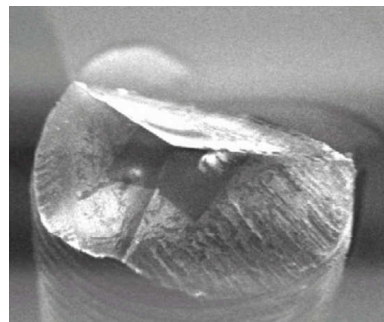
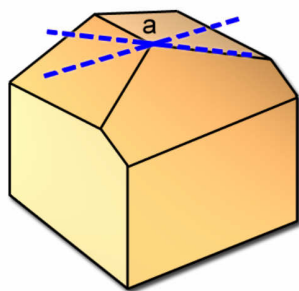


Obr. 12 - Triboindenter Ti 950 [13]

Tab. 19 - Základní parametry přístroje Triboindenter Ti 950

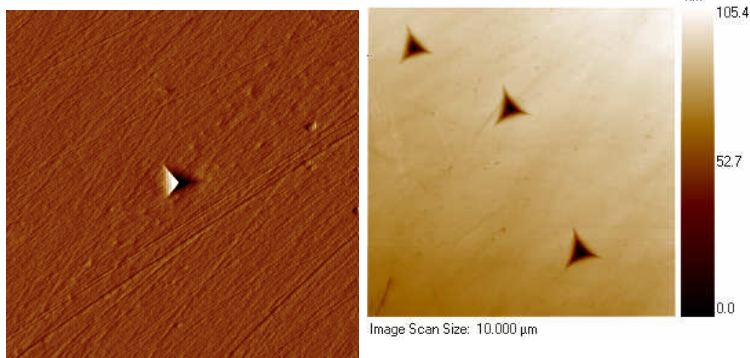
Parametry	Osa Z (indentační osa)	Osa X (Scratch osa)
Maximální síla	10 mN	2 mN
Rozlišení - síla	1 nN	3 μ N
Maximální posun	5 μ m	15 μ m
Rozlišení posun	0,04 nm	4 nm

Indentační hrot se volí v závislosti na zkoušeném materiálu. Pro tvrdé materiály se používají hroty s trojbokým jehlanem, pro materiály měkkí hrot s kuželovým zakončením. V tomto případě byl použit hrot typu Berkovich.



Obr. 13 - Berkovich nanoindenter – geometrie [13] **Obr. 14** - Berkovich nanoindenter

$a = 142,35^\circ$



Obr. 15 - Vtisky nanoindentačního hrotu do zkoušeného materiálu (ilustrační foto)

Tab. 20 - Tvrdost povrchové vrstvy nátěrového systému při dynamickém působení indentoru

Č. měření	DC		RUS N H		RUS D H	
	hc [nm]	H [GPa]	hc [nm]	H [GPa]	hc [nm]	H [GPa]
1	117,90	0,047	120,80	0,044	120,00	0,051
2	119,25	0,050	124,75	0,046	124,05	0,041
3	120,07	0,044	125,96	0,040	125,45	0,042
4	120,58	0,043	127,32	0,039	126,54	0,039
5	123,18	0,039	129,76	0,035	127,64	0,042
6	129,08	0,036	129,86	0,036	131,12	0,034
7	129,15	0,034	131,32	0,037	131,91	0,037
8	129,25	0,033	134,41	0,032	132,04	0,034
9	132,33	0,035	134,43	0,031	132,44	0,030
10	132,56	0,031	134,88	0,037	132,89	0,038
11	134,20	0,036	136,12	0,035	134,67	0,030
12	135,08	0,032	136,41	0,034	134,73	0,030
13	135,42	0,027	136,67	0,026	135,74	0,030
14	135,46	0,029	137,88	0,030	138,92	0,030
15	139,73	0,026	138,36	0,030	142,29	0,025

hc.....hloubka vtisku nanoindentoru [nm]

H.....tvrdost povrchové vrstvy [GPa]

5.12 Mikrosnímky – fázové rozhraní

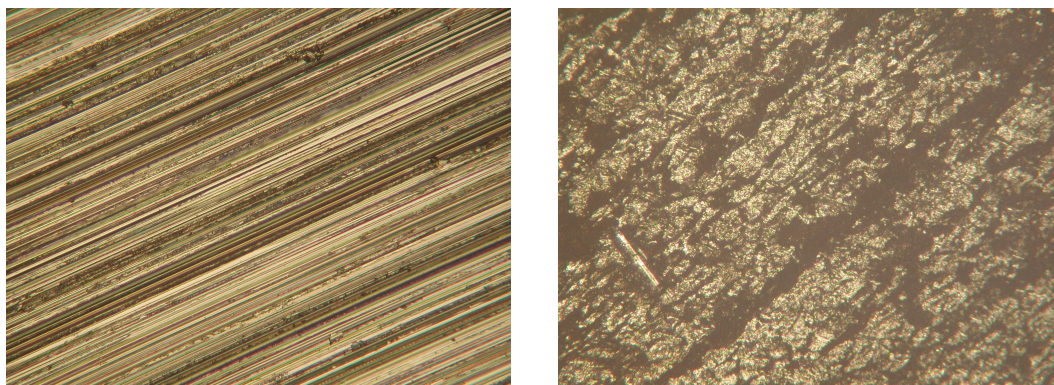
Vzorky byly nařezány na rozměr přibližně 10 x 15 mm na přístroji Discotom – 50 od firmy Struers. Nařezané vzorky byly vakuově za studena zality směsí epoxidové pryskyřice EpoFix Resin a tvrdidla EpoFix Hardener v poměru 25:3 pomocí přístroje CitoVac pro vakuové zalévání. Poté byly broušeny na přístroji TegraSystem brusnými papíry o zrnitosti: 180, 300, 800, 1200 a 2400 μm a na závěr leštěny korundovou pastou. Mikrosnímky byly pořízeny na elektronovém mikroskopu v centru nanotechnologií na VŠB – TU Ostrava.

6 Hodnocení experimentálních prací

Následující část obsahuje hodnocení výsledků jednotlivých experimentálních zkoušek. Výsledky jsou mezi sebou porovnány a promítnuty do grafů. Ze získaných hodnot jsou zde vyvozeny závěry.

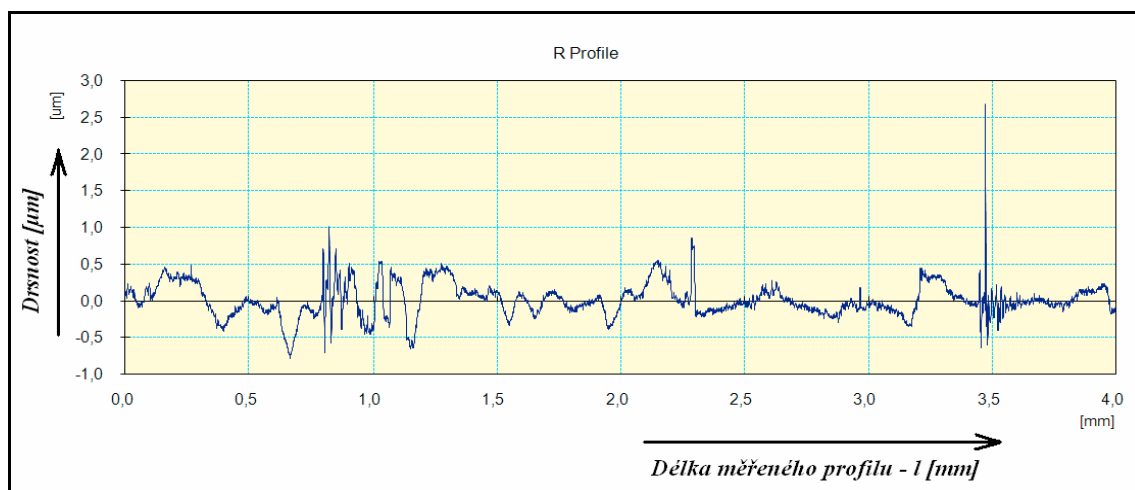
6.1 Hodnocení povrchu podkladového materiálu

Pro potřeby experimentálních prací byly použity dva typy podkladových materiálů, ocelový plech STANDATD (S-46) a truba válcovaná za tepla TR-AM. Podkladový materiál STANDARD (S-46) byl mechanicky broušen a odmaštěn, proto množství prachu na jeho povrchu dosahovalo pouze stupně 1 a velikosti částí 0, tedy částice neviditelné i při desetinásobném zvětšení. Podkladový materiál TR-AM byl ve stavu po válcování a vykazoval vysoký stupeň zaprášení, kdy se velikost prachových částic pohybovala od 50 do 100 μm . Na obou vzorcích byl pomocí přístroje Neochot 2 pořízen makrosnímek povrchu. Na broušeném povrchu je zřetelně vidět směr broušení.

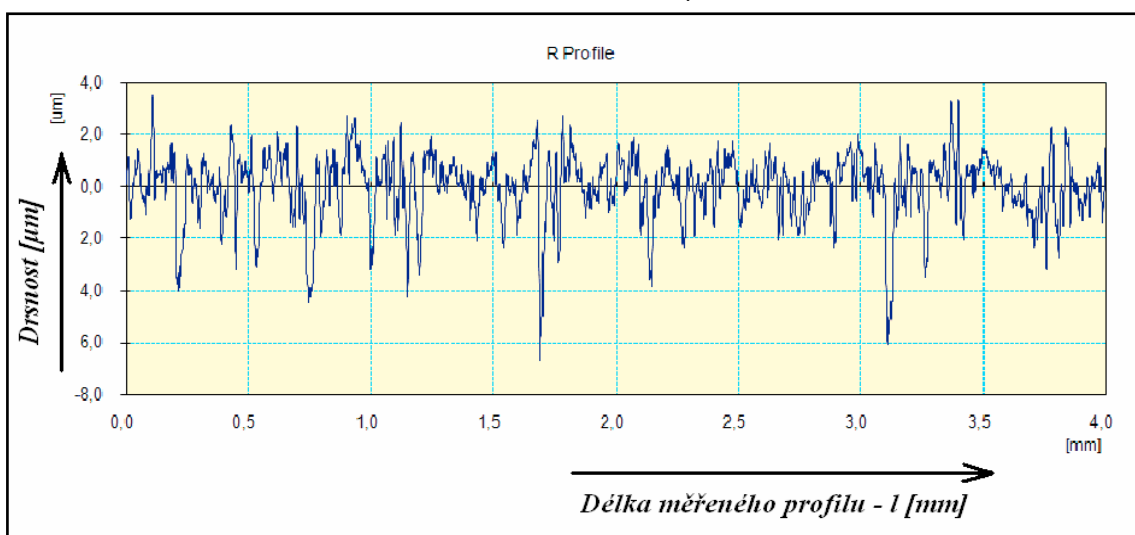


Obr. 16 - Makrosnímek povrchu podkladového materiálu a) broušený plech STANDARD (S-46), zvětšení 100x, b) válcovaná truba TR-AM, zvětšení 100x

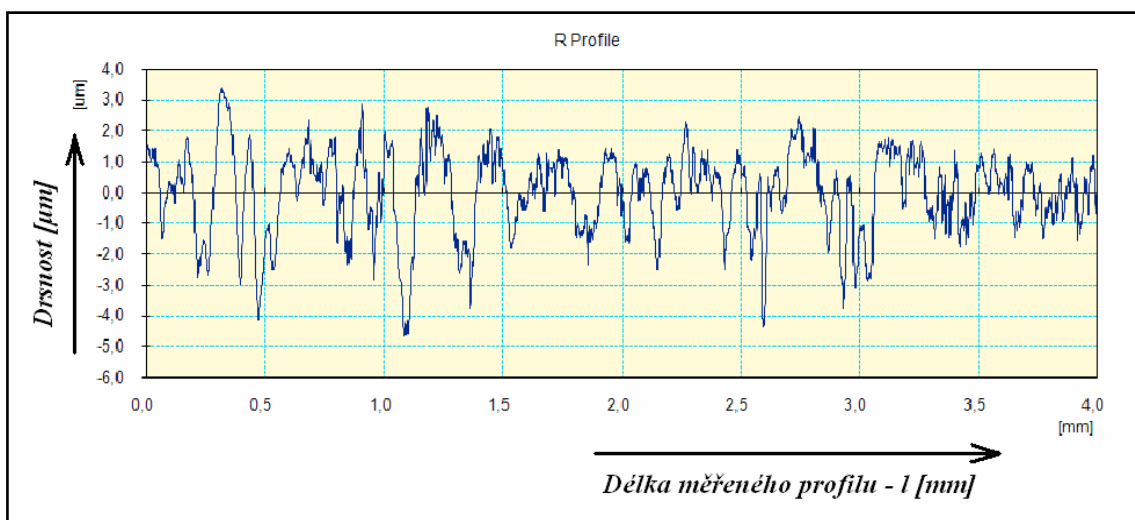
Přístrojem Mitutoyo Surftest – 301 byla naměřena drsnost povrchu obou podkladových materiálů, u vzorku STANDARD (S-46) v podélném i v příčném směru. Výsledné průměrné hodnoty u vzorku STANDARD (S-46) byly v podélném směru $R_a = 0,37 \pm 0,13 \mu\text{m}$, $R_z = 2,37 \pm 0,58 \mu\text{m}$, v příčném směru $R_a = 0,93 \pm 0,07 \mu\text{m}$, $R_z = 7,48 \pm 0,73 \mu\text{m}$. Rozdíl získaných hodnot v obou směrech je způsoben směrem broušení. Výsledné průměrné hodnoty parametrů drsnosti u vzorku TR-AM byly $R_a = 1,02 \pm 0,24 \mu\text{m}$, $R_z = 6,53 \pm 1,34 \mu\text{m}$. Z jednotlivých měření byly také získány profily drsnosti, které tvoří kotvící profil podkladového materiálu (viz obr. 17, 18 a 19)



Obr. 17 - Profil drsnosti vzorku STANDARD (S-46) – podélně, $R_a = 0,37 \pm 0,13 \mu\text{m}$,
 $R_z = 2,37 \pm 0,58 \mu\text{m}$



Obr. 18 - Profil drsnosti vzorku STANDARD (S-46) – příčně, $R_a = 0,93 \pm 0,07 \mu\text{m}$,
 $R_z = 7,48 \pm 0,73 \mu\text{m}$



Obr. 19 - Profil drsnosti vzorku TR-AM, $R_a = 1,02 \pm 0,24 \mu\text{m}$, $R_z = 6,53 \pm 1,34 \mu\text{m}$

6.2 Hodnocení nátěrových systémů

Použity byly dva typy nátěrových systémů, z toho jeden byl naředěný destilovanou vodou a vodou z vodovodní baterie. Nátěrové systémy byly aplikovány na dva různé typy podkladových materiálů.

6.2.1 Hodnocení pH nátěrových systémů

Nátěrovému systému DC byla naměřena průměrná hodnota pH 7,70. Hodnoty pH u nátěrových systémů dodaných Ruskou federací byly podstatně vyšší. Nátěrovému systému RUS N H byla naměřena průměrná hodnota pH 9,44 a nátěrovému systému RUS D H byla naměřena průměrná hodnota 9,40. Hodnotu pH v nátěrových systémech RUS patrně zvyšuje obsah aditiv, která mohou vést k rychlejšímu zasychání nátěrové hmoty. Přidáním oxidických fází, které mají kyselý charakter se zásadité pH nátěrového systému snižuje. Rozdíl je méně patrný u nátěrových systémů RUS, kde obsah aditiv blokuje změnu kyselosti roztoku. Po přidání okují byla naměřena průměrná hodnota pH u nátěrového systému DC 7,24, u nátěrového systému RUS N H 9,34 a u nátěrového systému RUS D H 9,35. Ze získaných výsledků lze tedy konstatovat, že přítomnost oxidických fází v nátěrovém systému do jisté míry ovlivňuje jeho kyselost.

6.2.2 Hodnocení puchýřkování nátěrových systémů.

Hodnocení puchýřkování povrchu bylo provedeno na všech typech nátěrových systémů aplikovaných na oba podkladové materiály. Hodnocení puchýřkování probíhalo v časových intervalech 0, 8, 16, 24 a 48 hodin. Intervaly hodnocení se pro různé vzorky nelišily. Na nátěrovém systému DC aplikovaném na podklad STANDARD (S-46) se puchýřkování projevilo už po 8 hodinách expozice v korozní komoře. Množství puchýřků dosahovalo stupně č. 5 a velikost puchýřků stupně (S3). Ve zbývajícím čase expozice se povrch vzorku příliš neměnil. Po 48 hodinách vykazoval vzorek přibližně stejné množství a stejnou velikost puchýřků jako při čase 8 hodin. Tentýž nátěrový systém aplikovaný na podklad TR-AM si vedl podstatně lépe. Ani po 48 hodinách expozice nebyly na vzorku patrné žádné stopy puchýřků. Po aplikaci nátěrového systému na podkladový materiál STANDART (S-46) docházelo ke shlukování a sedimentaci nanočástic pigmentu fosforečnanu zinečnatého, který tak ztrácel svůj nanorozměr. V takto vytvořených shlucích se zvyšovala koncentrace pigmentu, čímž byla antikorozní ochrana snížena. Podkladový materiál TR-AM byl před aplikací nátěrového systému předeřhřátý na teplotu 40 °C. Zvýšenou teplotou podkladového materiálu se urychlil proces zasychání

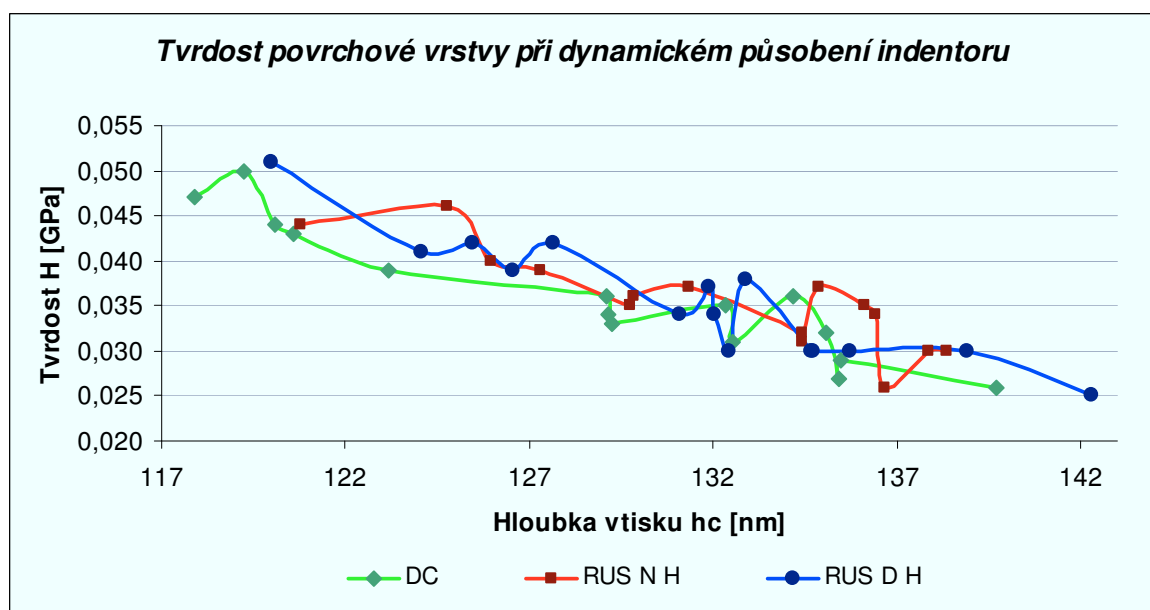
a vytvrzování nátěrového systému. Částice nanopigmentu tak měly možnost vytvářet shluky či sedimentovat pouze v omezené míře. Vzorky RUS N H a RUS D H aplikované na podkladový materiál STANDARD (S-46) odolávaly průběžně koroznímu prostředí o něco lépe, avšak výsledek byl po 48 hodinách expozice velmi podobný. Vzorek RUS N H dosáhl stupně puchýřkování 5 (S2) a vzorek RUS D H stupně 5 (S3). Při aplikaci na podkladový materiál TR-AM dosáhl po 48 hodinách expozice vzorek RUS N H stupně 4 (S3) a vzorek RUS D H stupně 5 (S3). Srovnáním výsledků nátěrových systémů RUS N H a RUS D H bylo zjištěno, že průběžně odolával hůře nátěrový systém RUS obsahující destilovanou vodu. Destilovaná voda je zbavená iontů. Ve snaze se nasytit reaguje s povrchem podkladového substrátu a působí na něj agresivně. Vzorky byly v jednotlivých časových intervalech fotograficky zdokumentovány. Fotografie všech exponovaných vzorků obsahuje příloha B.

6.2.3 Hodnocení degradace nátěru zkouškou řezem.

Zkoušce řezem byly podrobeny všechny nátěrové systémy aplikované na obou podkladových materiálech. V okolí řezu se zde vyhodnocoval stupeň koroze (plocha viditelných korozních produktů) a stupeň delaminace, která je definována jako ztráta přilnavosti povlaku. Hodnocení vzorků probíhalo vždy ve shodných časových intervalech a to po 0, 8, 16, 24 a 48 hodinách. Všechny vzorky dosahovaly po 48 hodinách expozice v korozní komoře podobných výsledků. Stupeň koroze se pohyboval mezi druhým a třetím stupněm, tedy mezi korozí malou a mírnou. V tomto směru dopadl nejhůře nátěrový systém RUS D H aplikovaný na podkladový materiál TR-AM, který jako jediný dosahoval stupně koroze č. 4. Stupeň delaminace byl po 48 hodinách expozice vyhodnocen téměř u všech vzorků shodně stupněm č. 2, tedy delaminace malá. Zde naopak nejlépe dopadl nátěrový systém DC na podkladovém materiálu TR-AM, který jako jediný vykazoval stupeň č. 1. Vzorky byly v jednotlivých časových intervalech taktéž fotograficky zdokumentovány. Fotodokumentaci vzorků s řezem obsahuje příloha C.

6.2.4 Hodnocení nanoindentace povrchové vrstvy

Tvrdot povrchových vrstev nátěrových systémů byla zkoumána nanoindentační zkouškou při dynamickém působení indentoru. Ze získaných hodnot byl sestrojen graf tvrdosti v závislosti na hloubce vtisku nanoindentačního hrotu.

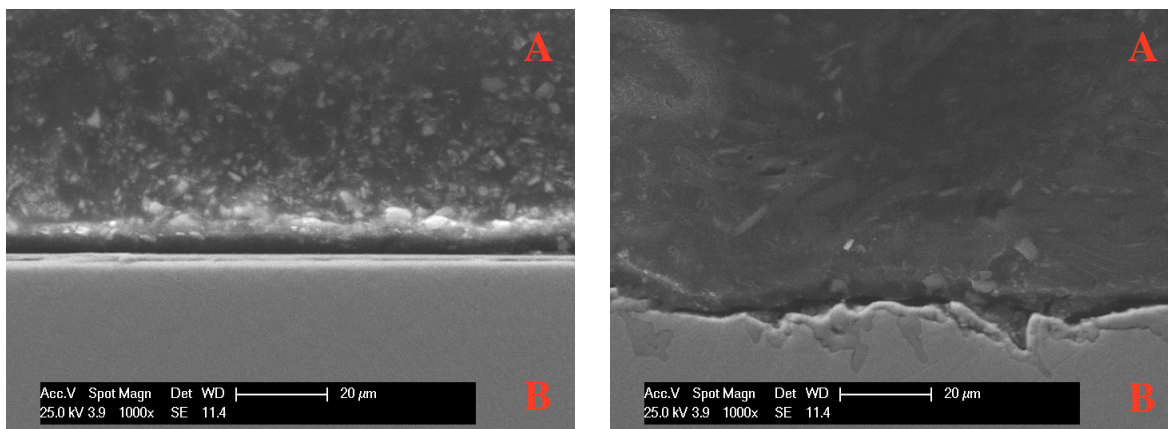


Graf 1 - Dynamická zkouška nanoindentace

Z grafu je patrné, že s rostoucí hloubkou vtisku nanoindentoru, tvrdost povrchové vrstvy klesá. Tento průběh však není lineární. Drobné odchylky jsou způsobeny heterogenitou nátěru, která může být způsobena nerovnoměrným rozmístěním pigmentu nebo jako důsledek sedimentace. Výslednou tvrdost může také do jisté míry ovlivnit použitá technologie nanášení. U nátěrového systému DC nebyl zjištěn výrazný vliv vložených nanočástic pigmentu na tvrdost svrchní vrstvy nátěrové hmoty, což může být způsobeno sedimentací těchto nanočástic. Tvrdot povrchových vrstev všech zkoušených nátěrových systémů je srovnatelná. Naměřená tvrdost povrchových vrstev se pohybovala v rozmezí od 0,025 do 0,05 GPa.

6.2.5 Fázové rozhraní

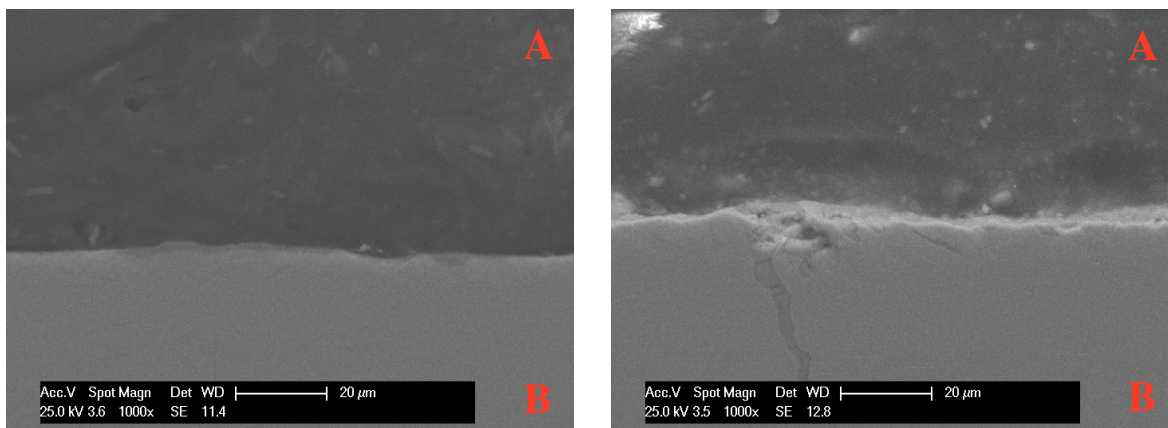
Mikrosnímky fázového rozhraní byly pořízeny na elektronovém mikroskopu v centru nanotechnologií na VŠB – TU Ostrava.



Obr. 20 - a) Nátěrový systém DC na podkladu STANDARD (S-46), zvětšení 1000x

b) Nátěrový systém DC na podkladu TR-AM, zvětšení 1000x

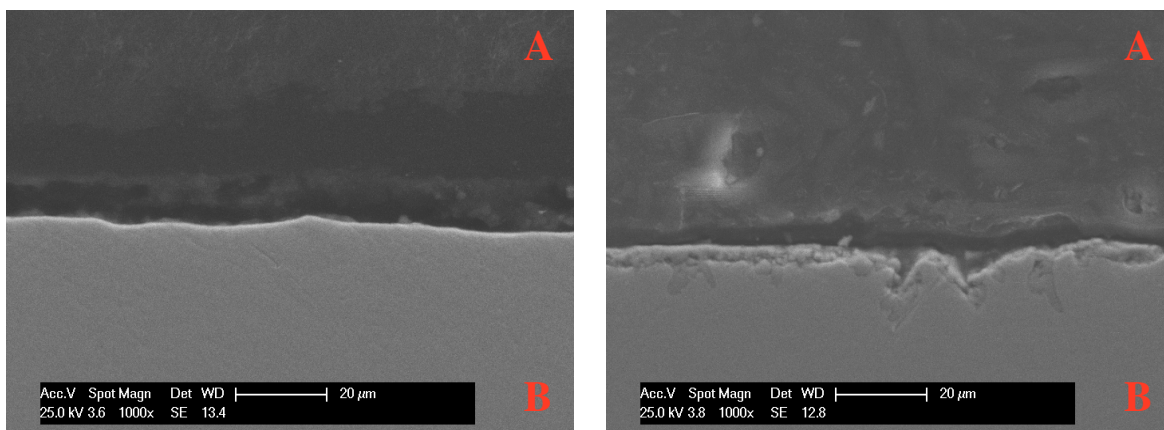
A – nátěrový systém, B – podkladový materiál



Obr. 21 - a) Nátěrový systém RUS N H na podkladu STANDARD (S-46), zvětšení 1000x

b) Nátěrový systém RUS N H na podkladu TR-AM, zvětšení 1000x

A – nátěrový systém, B – podkladový materiál



Obr. 22 - a) Nátěrový systém RUS D H na podkladu STANDARD (S-46), zvětšení 1000x

b) Nátěrový systém RUS D H na podkladu TR-AM, zvětšení 1000x

A – nátěrový systém, B – podkladový materiál

Na mikrosnímku fázového rozhraní nátěrového systému DC a podkladového materiálu STANDARD (S-46) lze zřetelně pozorovat velké množství pigmentu fosforečnanu zinečnatého jenž tvoří aglomeráty postupně sedimentující ke kovovému podkladu. Na všech pořízených mikrosnímcích jsou dobře rozpoznatelná fázová rozhraní mezi nátěrovým systémem a podkladovým substrátem. Na mikrosnímcích podkladového materiálu TR-AM lze pozorovat, že nátěrová hmota ve všech případech dobře smáčela povrch substrátu a vyplnila i drobné nerovnosti povrchu. Tato skutečnost je předpokladem dobré přilnavosti nátěrového systému.

7 Závěr

Diplomová práce se zabývá studiem rozhraní substrát – povlak. Úkolem teoretické části bylo prostudovat vlastnosti a složení organických povlaků vhodných pro krátkodobou protikorozi ochranu. Teoretická část se dále zabývá adhezí ocelového substrátu a organického povlaku a dalšími souvisejícími tématy jako je např. povrchové napětí, smáčivost povrchu nebo struktura a geometrie povrchu. Jsou zde také zmíněny mechanické a chemické úpravy povrchu, které mohou mít vliv na funkčnost, životnost ochranného organického povlaku. V krátkosti jsou zde objasněny pojmy jako je nanotechnologie nebo nanorozměr.

Experimentální část práce se zabývá korozními a mechanickými vlastnostmi nátěrových systémů, které jsou určeny pro krátkodobou protikorozi ochranu. Tyto nátěrové systémy tvoří po vytvrzení na povrchu tenkou souvislou vrstvu. Dále je zde zkoumán účinek antikorozičního nanopigmentu fosforečnanu zinečnatého.

Byly použity celkem dva typy podkladových materiálů. Broušený odmaštěný ocelový plech STANDARD (S-46). Tento materiál vykazoval vysokou čistotu povrchu. U tohoto vzorku byla měřena drsnost povrchu a to jak ve směru podélném, kde se průměrná hodnota R_a pohybovala okolo $0,37 \mu\text{m}$ a průměrná hodnota R_z okolo $2,37 \mu\text{m}$, tak ve směru příčném, kde byla naměřena průměrná hodnota R_a $0,93 \mu\text{m}$ a R_z $7,48 \mu\text{m}$. Druhý podkladový materiál truba TR-AM byl dodán ve stavu po válcování a vykazoval tak mnohem větší zaprášení povrchu, kdy se velikost prachových částic pohybovala od 50 do $100 \mu\text{m}$. Na tomto vzorku byla naměřena průměrná drsnost R_a $1,02 \mu\text{m}$ a R_z $6,53 \mu\text{m}$.

U nátěrových systémů byla nejprve měřena hodnota pH. Nátěrovému systému DC byla naměřena průměrná hodnota pH $7,7$. Nátěrové systémy RUS v důsledku obsahu aditiv vykazovaly průměrnou hodnotu pH okolo $9,4$. Po přidání okují do nátěrových systémů se ve všech případech hodnota pH snížila. Vlivem obsahu aditiv v nátěrových systémech RUS nebyla změna pH tak výrazná jako v případě nátěrového systému DC. Bylo zjištěno, že nátěrové systémy RUS měly schopnost zasychat rychleji, než nátěrový systém DC.

Všechny typy nátěrových systémů byly vystaveny účinkům korozní komory po dobu 48 hodin, což přibližně odpovídá 240 dnům v reálném korozním prostředí. Z výsledků zkoušky v korozní komoře vyplývá, že vhodnějším podkladem pro všechny typy nátěrových systémů je válcovaná truba TR-AM předehřátá na teplotu 40°C . V tomto

případě dosahoval nejrozporupnějších výsledků nátěrový systém DC s 6 – 9 % obsahem nanopigmentu fosforečnanu zinečnatého. Na podkladovém materiálu STANDARD (S-46) se projevila tvorba puchýřků už po 8 hodinách expozice v korozní komoře a to ve značné míře. Tato skutečnost byla způsobena náchylností podkladového materiálu k bleskové korozi a vlivem tvorby aglomerátů částic nanopigmentu fosforečnanu zinečnatého. Naproti tomu si tento nátěrový systém aplikovaný na předeřhřátém podkladovém materiálu TR-AM vedl mezi všemi vzorky nejlépe, kdy se ani po 48 hodinách expozice na povrchu neprojevila tvorba puchýřků. Také nátěrovým systémům RUS N H a RUS D H, kde byl průběh degradace povrchu o něco mírnější, vyhovoval více podkladový materiál TR-AM. Zde však rozdíly mezi použitým podkladovým materiálem nejsou tak zřetelné. Ve srovnání nátěrových systémů RUS si průběžně vedl lépe nátěrový systém obsahující vodu z vodovodního řádu. Destilovaná voda zbavená iontů ve snaze se nasytit, reagovala na podkladový materiál agresivně a podporovala tak degradaci nátěrového systému.

V korozní komoře dále probíhala zkouška řezem, kde se v jednotlivých časových intervalech v okolí řezu hodnotil stupeň korozního napadení a stupeň delaminace. Jako v předešlém případě dopadl nejlépe nátěrový systém DC aplikovaný na podkladový materiál TR-AM, kde korozní napadení dosahovalo pouze stupně č.2 a delaminace stupně č. 1. Ani po 48 hodinách nebyl u žádného ze vzorků přesáhnut stupeň koroze č. 3 s výjimkou nátěrového systému RUS D H na podkladu TR-AM, kdy byl zaznamenán stupeň koroze č. 4. Na žádném ze vzorků nebyl zjištěn stupeň delaminace vyšší než stupeň č. 2. Výsledky zkoušky řezem napovídají, že všechny nátěrové systémy dobře přilnuly ke svému podkladu.

Nanoindentační zkouška měla za úkol stanovit tvrdost povrchové vrstvy nátěrového systému v závislosti na hloubce vtisku. Všechny nátěrové systémy vykazovaly podobnou tvrdost povrchové vrstvy, která se pohybovala v rozmezí 0,025 – 0,05 GPa. Při měření byly zjištěny drobné odchylky od průměrných hodnot, což bylo způsobeno heterogenitou nátěrových systémů. U nátěrového systému DC nebyl zjištěn výrazný vliv vložených částic nanopigmentu fosforečnanu zinečnatého na tvrdost povrchové vrstvy.

Na všech pořízených mikrosnímcích jsou zřetelná fázová rozhraní mezi podkladovým materiálem a nátěrovým systémem. U nátěrového systému DC naneseného na podkladový materiál STANDARD (S-46) jsou dobře patrné shluky nanopigmentu fosforečnanu zinečnatého sedimentující směrem k povrchu podkladového materiálu. Tyto aglomeráty negativně ovlivňují antikorozi ochranu nátěrového systému a jsou jednou z příčin

degradace nátěru při zkoušce v korozní komoře. Na snímku, kdy byl nátěrový systém DC aplikován na přehřátý podkladový materiál TR-AM se již tyto aglomeráty v takové míře nevyskytují. Na tomto podkladovém materiálu došlo k rychlejšímu zasychání a vytvrzování nátěrové hmoty, čímž měly částice nanopigmentu sníženou tendenci k tvorbě těchto aglomerátů.

Zkoušené nátěrové systémy byly určeny pro krátkodobou ochranu materiálů hutní produkce v rozmezí 3 až 6 měsíců. Z výsledků experimentálních zkoušek lze konstatovat, že všechny nátěrové systémy vyhovují daným předpokladům a jsou vhodné pro krátkodobou antikorozi ochranu. Nátěrové systémy jsou v rámci této ochrany mezi sebou srovnatelné. Nátěrový systém dodaný Ruskou federací vykazoval schopnost rychle zasychat, což je z pohledu nanášení nátěrových hmot a antikorozi ochrany výhodou. Výsledky experimentálních prací mohou přispět k dalšímu výzkumu a vývoji tenkých nátěrových systémů určených k antikorozi ochraně.

**Diplomová práce byla zpracována za podpory projektu MŠMT KONTAKT
ME 08083.**

8 Seznam použité literatury

- [1] MOHYLA, M.: *Technologie povrchových úprav kovů*. Učební texty VŠB – TU Ostrava, 2006. 3. vyd. 156 s. ISBN 80-248-1217-7
- [2] KUBÁTOVÁ, H. a kol.: *Nátěry kovů*. 1. vyd. Praha: Grada, 2000. 104 s. ISBN 80-247-9035-1
- [3] BURAKOWSKI, T. – WIERZCHOŃ, T.: *Surface Engineering of Materials*. CRC Press LLC, 1999. 592 s. ISBN 80-248-1217-7
- [4] BARDAL, E.: *Corrosion and Protection*. Springer – Verlag London Limited, 2004. 315 s. ISBN 1-85233-758-3.
- [5] BARABASYOVÁ, K. *Nanotechnologie a nanomateriály*. 1. vyd. Shenk, 2006. 158 s. ISBN 80-248-1210-X
- [6] *ProInex instruments*, [online]. c2012, [cit.2012-2-12].
URL: <<http://www.proinex.cz/arcotest-fixy-a-inkousty.html>>
- [7] KRAUS, V.: *Povrchy a jejich úpravy* [online]. [cit.2012-2-15].
URL: <<http://tzs.kmm.zcu.cz/POUcelk.pdf>>
- [8] BUMBÁLEK, L. – BUMBÁLEK, B.: *Pokrokové trendy v hodnocení textury povrchu*, [online]. [cit.2012-2-20].
URL: <http://gps.fme.vutbr.cz/STAH_INFO/44_Bumbalek_VUTBR.pdf>
- [9] *Nátěrové hmoty a kovy*, [online]. [cit.2012-2-24].
URL: <<http://www.chedo.cz/kat/Preduprava--ocelovych---povrchu-440/?PHPSESSID=b7f718a542c59b4351408f0a25ddd4f0>>
- [10] *Smáčivost lepidel*, [online]. [cit.2012-2-25].
URL: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/12-doplňkove%20technologie/18-smacivost%20lepidel.jpg>
- [11] *Tikkurila*, [online]. c2011, [cit.2012-3-2].
URL:<http://www.tikkurila.cz/dekorativni_barvy/navody/obvykle_chyby_pri_povrchove_uprave/problemy_pri_natirani_v_interieru/spatne_smaceni_podkladu>
- [12] *Hielscher – ultrazvukové technologie*, [online]. c1999-2011, [cit.2012-3-3].
URL: <http://www.hielscher.com/cs/coatings_01.htm#Coating_Pigments>
- [13] *Hysitron*, [online], c2010, [cit.2012-3-15].
URL: <<http://www.hysitron.com/products/ti-series/ti-950-triboindenter>>

- [14] KUBÍNEK, R. – STRÁNSKÁ, V.: *Úvod do problematiky nanotechnologií*, [online]. [cit.2012-4-10]
- [15] ČSN EN ISO 8501-1: *Příprava ocelových povrchů před nanesením nátěrových hmot a obdobných výrobků - vizuální hodnocení čistoty povrchu - Část 1: Stupně zarezavění a stupně přípravy ocelového podkladu bez povlaku a ocelového podkladu po úplném odstranění předchozích povlaků*. Praha: Český normalizační institut, 2007.
- [16] ČSN ISO 8502-3: *Příprava ocelových podkladů před nanesením nátěrových hmot a obdobných výrobků - zkoušky pro vyhodnocení čistoty povrchu - Část 3: Stanovení prachu na ocelovém povrchu připraveném pro natírání*. Praha: Český normalizační institut, 1999.
- [17] ČSN EN ISO 4287: *Geometrické požadavky na výrobky (GPS) – Struktura povrchu: Profilová metoda – Termíny, definice a parametry struktury povrchu*. Praha: Český normalizační institut, 1999.
- [18] ČSN EN ISO 2808: *Nátěrové hmoty – Stanovení tloušťky nátěru*. Praha: Český normalizační institut, 2007.
- [19] ČSN EN ISO 9227: *Korozní zkoušky v umělých atmosférách – Zkoušky solnou mlhou*. Praha: Český normalizační institut, 2007.
- [20] ČSN EN ISO 4628-2: *Nátěrové hmoty – Hodnocení degradace nátěrů – Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotlivých změn vzhledu – Část 2: Hodnocení stupně puchýřkování*. Praha: Český normalizační institut, 2004.
- [21] ČSN EN ISO 4628-8: *Nátěrové hmoty – Hodnocení degradace nátěrů – Klasifikace množství a velikosti defektů a intenzity jednotlivých změn vzhledu – Část 8: Hodnocení stupně delaminace a koroze v okolí řezu*. Praha: Český normalizační institut, 2005.
- [22] ČSN EN ISO 14577-4: *Kovové materiály – Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů – Část 4: Zkušební metoda pro kovové a nekovové povlaky*. Praha: Český normalizační institut, 2007.
- [23] ČSN EN ISO 8503-1: *Příprava ocelových podkladů před nanesením nátěrových hmot a obdobných výrobků – Charakteristiky drsnosti povrchu tryskaných ocelových podkladů – Část 1: Specifikace a definice pro hodnocení tryskaných povrchů s pomocí ISO komparátorů profilu povrchu*. Praha: Český normalizační institut, 1996.

Seznam příloh

Příloha A	Technické údaje k podkladovému materiálu STANDART (S-46)
Příloha B	Hodnocení puchýřkování nátěrového systému DC (fotodokumentace)
Příloha C	Hodnocení zkoušky řezem nátěrového systému DC (fotodokumentace)

Seznam obrázků

Obr. 1 - Smáčení povrchu	24
Obr. 2 - Špatné smáčení podkladového materiálu	25
Obr. 3 - Různě působící síly na atomy v povrchu a uvnitř krystalu	26
Obr. 4 - Geometrie povrchu	26
Obr. 5 - Ocelový plech STANDARD (S-46)	33
Obr. 6 - Truba TR Ø12,7 x 3 x 90 mm (TR-AM)	34
Obr. 7 - Obrazová stupnice odpovídající množství prachu dle ČSN ISO 8502-3	35
Obr. 8 - Mitutoyo Surf test – 301	37
Obr. 9 - Elcometer 345	41
Obr. 10 - Přístroj pro měření pH EUTECH INSTRUMENTS	43
Obr. 11 - LIEBISCH S400 M-TR	44
Obr. 12 - Triboindenter Ti 950	47
Obr. 13 - Berkovich nanoindenter – geometrie	48
Obr. 14 - Berkovich nanoindento	48
Obr. 15 - Vtisky nanoindentačního hrotu do zkoušeného materiálu (ilustrační foto)	48
Obr. 16 - Makrosnímek povrchu podkladového materiálu	50
Obr. 17 - Profil drsnosti vzorku STANDARD (S-46) – podélně	51
Obr. 18 - Profil drsnosti vzorku STANDARD (S-46) – příčně	51
Obr. 19 - Profil drsnosti vzorku TR-AM	51
Obr. 20 - Nátěrový systém DC na podkladu STANDARD (S-46)	55
Obr. 21 - Nátěrový systém RUS N H na podkladu STANDARD (S-46)	55
Obr. 22 - Nátěrový systém RUS D H na podkladu STANDARD (S-46)	56

Seznam tabulek a grafů

Tab. 1 - Oblasti povrchu	25
Tab. 2 - Chemické složení podkladového materiálu STANDARD (S-46)	33
Tab. 3 - Chemické složení podkladového materiálu TR-AM	34
Tab. 4 - Třídy velikosti prachových částic dle ČSN ISO 8502-3	35
Tab. 5 - Stupeň zaprášení a třída jednotlivých částic - STANDARD (S-46)	36
Tab. 6 - Stupeň zaprášení a třída jednotlivých částic – TR-AM	37
Tab. 7 - Nastavení drsnoměru Mitutoyo Surftest – 301	38
Tab. 8 - Naměřené hodnoty parametrů drsnosti u vzorku STANDARD (S-46) - podélně	39
Tab. 9 - Naměřené hodnoty parametrů drsnosti u vzorku STANDARD (S-46) - příčně ...	39
Tab. 10 - Naměřené hodnoty parametrů drsnosti u vzorku TR-AM - podélně	39
Tab. 11 - Tloušťky suché vrstvy na ocelovém podkladu STANDARD (S-46)	41
Tab. 12 - Tloušťky suché vrstvy na ocelovém podkladu TR-AM	42
Tab. 13 - pH nátěrového systému	43
Tab. 14 - Návrh výpočtu korozní odolnosti odpovídající koroznímu prostředí C5	44
Tab. 15 - Klasifikace puchýřkování nátěrových systémů	45
Tab. 16 - Klasifikace puchýřkování nátěrových systémů na podkladu TR-AM	45
Tab. 17 - Klasifikace zkoušky řezem, podkladový materiál STANDARD (S-46)	46
Tab. 18 - Klasifikace zkoušky řezem, podkladový materiál TR-AM	46
Tab. 19 - Základní parametry přístroje Triboindenter Ti 950	47
Tab. 20 - Tvrdost povrchové vrstvy nátěrového systému	48
 Graf 1 - Dynamická zkouška nanoindentace	 54

